[illegible]SCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

GEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSHEIDERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
J. [illegible] IN [illegible], H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. [illegible] IN LEIPZIG, A. [illegible] IN [illegible], H. C. JONES IN BALTIMORE,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. [illegible] IN [illegible], A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. [illegible] IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, E. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER NACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[illegible] LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCI. BAND. 5. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

[illegible]

[illegible] Preis des Bandes (5 Hefte) M. [illegible]

Inhalt.

G. Holst und *L. Hamburger*, Untersuchungen über das Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf des Systems Argon-Stickstoff. (Mit 17 Figuren im Text) 513

Ernst Jänecke, Über die Umwandlungen von Na_2SO_4. Vorläufige Mitteilung. (Mit 18 Figuren im Text) 548

G. Bakker, Die Struktur der Kapillarschicht. II. 571

Hans von Halban und *Wilhelmine Gast*, Zur Kinetik der Ätherbildung . . . 593

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie 605

J. Chandler und *S. F. Acree*, Über die Reaktionen der Ionen und Molekeln von Säuren, Basen und Salzen. I. Über die Reaktion von Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid in absolutem Äthylalkohol bei 25°. (Mit einer Figur im Text) 607

Torsten Swensson, Über Potentialveränderungen bei Belichtung von Oxydationsmitteln. (Vorläufige Mitteilung.) (Mit 8 Figuren im Text) 624

Bücherschau.

H. Henning, Ernst Mach als Philosoph, Physiker und Psycholog. Mit einem Bildnis . . . 633

H. Kühl und W. Knothe, Die Chemie der hydraulischen Bindemittel. Mit 51 Abbildungen . 637

C. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. Zwei Bände. Erster Band: Mechanik materieller Punkte, Mechanik starrer Körper und Mechanik der Kontinua (Elastizität und Hydrodynamik). (Mit 249 Figuren im Text) 639

Verlag von JULIUS SPRINGER in Berlin

Soeben erschien:

Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen

(1903—1916)

von

Carl Dietrich Harries

Mit 18 Textfiguren

Preis M. 24.—; in Halbfranz gebunden M. 27.80

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Untersuchungen über das Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf des Systems Argon-Stickstoff.

Von

G. Holst und L. Hamburger[1]).

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 1. 16.)

Inhalt:

I. Einleitung. — II. Herstellung und Analyse der Gase. 1. Herstellung. 2. Reinheitskontrolle. 3. Analysemethoden. — III. Temperaturmessung. — IV. Bestimmung der Endpunkte der Kondensation. 1. Apparat. 2. Dampfspannungen von Sauerstoff, Stickstoff und Argon. 3. Die Messungen an Gemischen. — V. Bestimmung der Anfangspunkte der Kondensation. 1. Apparat. 2. Die Messungen an Gemischen. 3. Die Zustandsgleichung der Gemische. — VI. Tx- und px-Diagramme. — VII. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Infolge der Entwicklung der Glühlampenindustrie in den letzten Jahren ist die Frage der technischen Argonherstellung mehr in den Vordergrund getreten. Dass hierfür neben der chemischen Methode an erster Stelle die kryogene in Frage kommt, lag auf der Hand. Da es einfach ist, auf chemischem Wege aus argonreichen Sauerstoff-Stickstoffgemischen den Sauerstoff zu entfernen, so war eine Untersuchung über das Verhalten von Argon-Stickstoffgemischen bei niederer Temperatur erwünscht, um Unterlagen für eine eventuelle Argon-Stickstoff-Rektifikation zu sammeln. Wir haben diese Untersuchungen vorgenommen und in dem betreffenden Temperaturgebiet bei verschiedenen Gemischen die Zusammensetzung der Flüssigkeits- und Dampfphasen als Funktion der Temperatur und des Druckes bestimmt.

II. Herstellung und Analyse der Gase.

1. Herstellung.

Die Herstellung der Gase geschah im allgemeinen in gläsernen Gefässen, welche vorher mit einer Quecksilberpumpe und flüssiger Luft auf 0·0003 bis 0·001 mm evakuiert und danach mit reinem Gas durch-

[1]) Eine kurze Mitteilung hierüber ist in Versl. Koninkl. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, 30. Okt. 1915, S. 798—820 erschienen.

spült waren. Für die Eichung unseres Thermometers verwendeten wir die Dampfspannung des reinen Sauerstoffs.

a) Sauerstoff.

Dieser wurde aus umkristallisiertem trockenem Kaliumpermanganat hergestellt; die erste Menge des sich entwickelnden Gases wurde abgesaugt und der sich danach bildende Sauerstoff kondensiert; von dem Kondensat wurde die mittlere Fraktion gebraucht.

b) Stickstoff.

1. Herstellung. In dem runden Kolben *a* (Fig. 1) wurde eine gesättigte Lösung von 1·5 Teilen Ammoniumsulfat und einem Teil Kaliumchromat erwärmt. Aus dem in den Hals des Kolben eingeschmol-

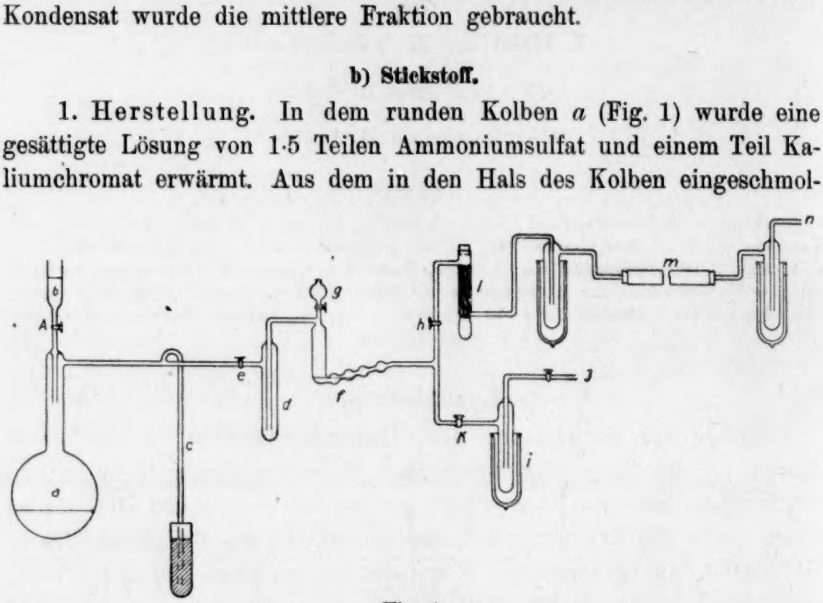


Fig. 1.

zenen Tropftrichter *b* konnte dann tropfenweise eine gesättigte Lösung von $NaNO_2$ (ein Teil) hinzugefügt werden. An dem Manometer (gleichzeitig Sicherheitsrohr) *c* und dem Feuchtigkeitsfänger *d* vorbei konnte dann das Gas seinen Weg verfolgen.

2. Vorsorgemassregeln. Anfangs war in dem Apparat keine Flüssigkeit gebracht und beim geschlossenen Stande des Hahnes *A* der ganze Apparat auf 0·001 mm evakuiert mit Hilfe einer bei *j* angeschlossenen (nicht gezeichneten) Quecksilberpumpe, während *i* in flüssige Luft getaucht war.

Bei geschlossenem Stand von *h* und *e* wurde nun die Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ und K_2CrO_4 in den erwärmten Kolben gelassen und darauf ein wenig $NaNO_2$ hinzugefügt, worauf der sich entwickelnde Stickstoff gebraucht wurde, um den Teil des Apparates links von *e* zu durchspülen. Daraufhin wurde aus *g* eine Lösung von K_2CrO_4 in starker

Schwefelsäure nach *f* gelassen, um hierauf den Gasstrom durch die Kugelröhre und an Hahn *h* vorbei nach den letzten Reinigungseinrichtungen zu führen.

Das Gas, das in *f* bereits teilweise von dem verunreinigenden *NO* befreit war, wurde in *l* über festes Kali geleitet, um alsdann in der stark erhitzten Porzellanröhre *m* über glühendes Kupfer zu strömen, wodurch es von den letzten Spuren *NO* gereinigt wurde. Das Gas wurde dann in einen bei *n* angeschlossenen (nicht gezeichneten) gläsernen Kolben — in dessen Raum sich gelber Phosphor befand — über ausgekochtem Wasser aufgefangen. Um zu verhüten, dass das glühende Kupfer mit Wasserdampf in Berührung kommt, waren an beiden Enden der Röhre *m* Kühler mit flüssiger Luft angebracht; vor dem Versuch war das Kupfer in *m* im Hochvakuum lange ausgeglüht worden.

Um ein gutes Arbeiten der Reinigungseinrichtungen zu befördern und ein eventuelles Hinzutreten von Aussenluft durch ganz geringe Öffnungen zu verhindern, wurde die Darstellung so viel wie möglich unter Überdruck ausgeführt.

Die Reinheit des Gases zeigte sich aus der Gleichheit des gefundenen Dampfdruckes bei der Anfangs- und Endkondensation.

c) Argon.

Hierbei konnte direkt ausgegangen werden von argonreichen Gasgemischen. Seit kurzer Zeit nämlich bringt die Firma Linde argonreiche Gasgemische in den Handel, deren Zusammensetzung beispielsweise wie folgt ist: 60 % Argon, 30 % *O*, 10 % *N*. Man erhält also nach Entfernung des Sauerstoffs ein sehr argonreiches Gemisch. Verflüssigt man dieses mit Hilfe von flüssiger Luft, dann ist es nicht allzu schwer, durch fraktionierte Destillation den Gehalt an Stickstoff bis auf 5 % zu vermindern. Dieses Gas haben wir in einem Zirkulationsapparat mit Hilfe des Gemisches von Hempel[1]) in gleicher Weise wie Crommelin[2]) vom Stickstoff befreit.

Wir haben unseren Apparat nur in der Weise abgeändert, dass jede Röhre, welche chemische Stoffe enthielt, die Verunreinigungen, wie H_2O usw., verursachen, oder umgekehrt damit reagieren könnten, durch in flüssigen Sauerstoff getauchte Kühler flankiert war. Die innere Röhre eines jeden Kühlers war mit Kupfergaze umwickelt, um seine Wirkung zu erhöhen.

Der ganze Apparat (Fig. 2) wurde zunächst mit Hilfe einer bei *a*

[1]) Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 151.

[2]) Dissertation Leiden 1910.

angeschlossenen Quecksilberpumpe (nicht gezeichnet) mit flüssiger Luft evakuiert[1]), während die Röhren mit den näher bezeichneten Agentien auf eine etwas höhere Temperatur gebracht wurden als diejenige, bei welcher sie später funktionieren sollten. Danach wurde links aus einem (nicht gezeichneten) Gasbehälter das Gasgemisch durch *b* langsam hineingelassen; es passiert dabei die Kühler *d* und *e*, um danach durch das in der Röhre *f* auf ungefähr 650° erhitzte Gemisch von Hempel zu streichen. Letzteres befindet sich (vgl. Crommelin, loc. cit.) in einer eisernen Röhre, an deren linker Seite sich der mit Duritpackung abgeschlossene Flanschenverschluss befindet; der erhitzte Teil ist mit einer Schutzröhre umgeben.

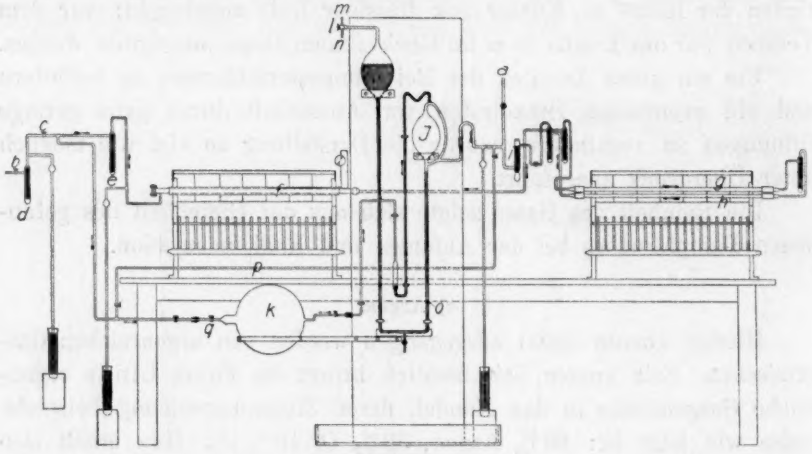


Fig. 2.

Nachdem das Gas in den Röhren *g* und *h* über erhitztes *CuO* und *Cu*, und in *i* über Stückchen *KOH* (welche ausserdem als Staubfänger dienen) geleitet ist, wird es mit Hilfe der Zirkulationspumpe *j* nach dem Kolben *k* transportiert, dessen Hahn *q* eben vor dem Öffnen des Hahnes *c* geschlossen worden ist. Das Quecksilberreservoir der Pumpe *j* ist durch den hohlen dreiteiligen Hahn *l* sowohl mit einer an *m* angeschlossenen Vakuumleitung, als mit der Aussenluft durch *n* in Verbindung zu bringen. Bei *o* ist ein Luftfänger angebracht, welcher gleichzeitig die Strömungsgeschwindigkeit des Quecksilbers regelt.

Nachdem der ganze Apparat in der angegebenen Weise mit Gas gefüllt war, wurde die Kühlung bei *d* durch eine solche mit flüssiger

[1]) Eine Röhrenleitung *p* war angeschmolzen, um den grossen Kolben *k* auf einem kürzeren Wege leerpumpen zu können. Später wurden die an beiden Enden der Röhre befindlichen Hähne geschlossen.

Luft ersetzt, während *c* geschlossen wurde. Nachdem in *d* einige Liter Gas aus dem Gasbehälter kondensiert waren, wurde *b* geschlossen, *c* geöffnet und die flüssige Luft unter *d* langsam entfernt. Das verdampfende Kondensat vergrösserte nun den Gasdruck in dem Apparat, und hiermit wurde fortgefahren, bis soviel Überdruck vorhanden war, dass auch nach totaler Absorbierung des Stickstoffs noch ein bleibender Überdruck zu erwarten war, selbst an der Saugseite der Pumpe *j*.

Das nach einer längeren Zirkulation in *k* vorhandene Gas (15 Liter) wurde dann zu weiterer Beobachtung und Kontrolle auf Reinheit gebraucht. Auch hier zeigte sich, dass das Endprodukt der Forderung des gleichen Anfangs- und Endkondensationsdruckes genügte. Hinsichtlich einer genaueren Kontrolle auf Reinheit sei übrigens auf Paragraph 2 verwiesen.

d) Die Gemische.

Diese wurden bereitet durch Hinzufügung von Stickstoff zu Argon-Stickstoffgemischen von Linde, die mit Hilfe von erhitztem Kupfer von Sauerstoff befreit waren. Der Stickstoff war aus der Luft durch Entziehung des Sauerstoffs erhalten. Wir sprechen bei dieser Gelegenheit Herrn H. Filippo Jzn. für die Unterstützung, die er uns hierbei gewährt hat, unseren verbindlichsten Dank aus. In einzelnen Fällen wurde auch Gebrauch gemacht von einer Herabsetzung des Stickstoffgehaltes (bis auf ca. 5%) der Gemische von Linde mittels eines von genanntem Herrn (Filippo) konstruierten Fraktionierapparates.

2. Reinheitskontrolle.

Die Gase und Gemische wurden auf folgende Verunreinigungen untersucht oder gleichzeitig davon befreit:

a) Kohlensäure und Wasserdampf wurden entfernt, indem die über ausgekochtem Wasser aufbewahrten Gase vor den Messungen durch zwei in flüssigen Sauerstoff getauchte Kühler geleitet wurden.

b) Kohlenwasserstoffe: Es zeigte sich, dass solche nicht vorhanden waren. Ein in dem Gasgemische glühender spiralförmiger dünner Wolframdraht änderte seinen Widerstand nicht[1]).

c) Sauerstoff. Dieser wurde vollständig mit gelbem Phosphor weggenommen.

d) Kohlenoxyd. Das getrocknete Gas wurde über J_2O_5[2]), das auf eine Temperatur von ca. 100° erwärmt war, geleitet und das sich bildende Jod in einer *KJ* Auflösung aufgefangen und mit einer sehr

[1]) Vgl. L. Hamburger, Zeitschr. f. angew. Chemie **28**, 291 (1915).

[2]) Vgl. Dennis, Gas analysis 1913, p. 231 u. 235.

verdünnten Auflösung von Natriumthiosulfat (und Stärke als Indikator) zurücktitriert. Es zeigte sich, dass das Gas nicht mehr als $^1/_{50}$ % *CO* enthielt.

e) Wasserstoff. Bei der Prüfung auf Wasserstoff wurde die von Phillips[1]) angewiesene Methode verwendet. Das getrocknete Gas wurde über gehörig präpariertes Palladiumchlorür (Phillips, loc. cit. p. 260) geleitet, worauf es durch eine Silbernitratlösung geführt wurde. Bei Verwendung einer Menge von 1·5 Liter Gas wurde nur eine ausserordentlich geringe Trübung konstatiert, welche merklich geringer war als bei Gas, dem 0·01 % Wasserstoff zugefügt war. Ausserdem sei erwähnt, dass wir die Gase, ehe sie bei den Messungen gebraucht wurden, zuerst kondensierten und danach die erhaltenen Flüssigkeiten unter herabgesetztem Druck kochen liessen; in dem weggeleiteten Dampf befanden sich dann wohl die letzten Spuren von Wasserstoff und auch die des Neon wurden auf diese Weise grösstenteils entfernt.

Schliesslich können noch die folgenden Angaben als Maßstab dienen für die Reinheit der Gase.

A. Sauerstoff. Das Gas wurde mittels Kupfer (das in eine ammoniakalische Lösung von Ammoniumkarbonat getaucht war), später mit Natriumhydrosulfit analysiert. Es enthielt mehr als 99·9 % Sauerstoff.

B. Stickstoff. Mit dem durch Entziehung von Sauerstoff aus der Luft gewonnenen Stickstoff wurden Messungen gemacht, die sich vollkommen mit denjenigen mit chemisch hergestelltem Stickstoff decken, falls man dem Argongehalt des Luftstickstoffs Rechnung trägt. Diese Übereinstimmung bei so verschiedenartigen Herstellungsweisen kann uns um so mehr davon überzeugen, dass unsere Gase genügend frei von Verunreinigungen waren.

C. Argon. Dieses wurde — ausser durch die Bestimmung des Anfangs- und Endkondensationsdruckes — auf Abwesenheit von Stickstoff untersucht mit Hilfe von Glimmentladungen durch Kaliumdampf (vgl. § 3), wobei keine Volumverminderung festgestellt wurde. (Vgl. auch die Dichtebestimmung § 3C.)

3. Analysemethoden.

In den für die Messungen bestimmten Gasgemischen konnte man nach vorstehendem nur Stickstoff neben dem Argon erwarten. Dies setzte uns in den Stand, den Stickstoffgehalt mit Hilfe eines Baroskops festzustellen. Immerhin war die Empfindlichkeit der hierfür vorhandenen Wage nicht so, wie wir es wohl gewünscht hätten, wodurch

[1]) Amer. Chem. Journ. **16**, 259 (1894).

diese Bestimmungen, wenigstens im ungünstigsten Falle, nicht genauer als bis auf 0·2 % sind. Glücklicherweise aber konnten wir auf chemischem Wege die Analysen genauer ausführen, wobei wir eine Genauigkeit von 0·1 % erreichten[1]). Wir werden mit der Beschreibung der letzten Methode anfangen.

A. Bestimmung des Stickstoffgehaltes von *Ar*-*N*-Gemischen mit Hilfe von Glimmentladungen durch *K*-Dampf.

Es war schon seit geraumer Zeit bekannt, dass bei elektrischen Entladungen durch Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff usw. chemische Reaktion eintreten kann, besonders zwischen der Kathode und dem verdünnten Gase[2]). Schon Mey wies darauf hin, dass man hierin ein Mittel hätte, um seltene Gase von Beimischungen zu reinigen. Diese Methode wurde von Gehlhoff[3]) näher ausgearbeitet, so dass er — wenn auch nicht in sehr grossen Mengen — mit Hilfe von Glimmentladungen durch Kaliumdampf in verhältnismässig kurzer Zeit spektroskopisch reine Edelgase herstellen konnte.

Um diese Methode für eine quantitative Analyse von *Ar*-*N*-Gemischen brauchbar zu machen, haben wir den nachstehenden Apparat konstruiert.

In die Bürette *a* (Fig. 3A) wurde eine bestimmte Menge Gas von dem über Quecksilber bewahrten Gasmuster (Fig. 3B) pipettiert. Nachdem vorher der Absorptionsapparat *b* und die Töplerpumpe *c* mit Hilfe der Quecksilberpumpe *k* evakuiert waren, wurde der Hahn *e* geschlossen und durch Öffnen von *d* das Gas aus der Bürette mit Hilfe des aufsteigenden Quecksilbers nach *b* getrieben. Auf dem Boden dieses Absorptionsapparates (Fig. 3C) befindet sich das Kalium, das mittels eines elektrischen Öfchens auf 200° erwärmt wird. Mit Hilfe eines Induktors wurde eine Glimmentladung durch den Kaliumdampf, der sich gebildet hat, gesandt.

Nach einigen Stunden — die erforderliche Zeit ist abhängig von dem Stickstoffgehalt des zu untersuchenden Gemisches — wurde der nicht gebundene Teil mit der Töplerpumpe nach der Bürette zurückgebracht.

---

[1]) Wir hätten die Resultate mit Hilfe eines Kathetometers noch verfeinern können, sind dazu aber nicht übergegangen, da die Genauigkeit von 0·1 % für uns genügend war.

[2]) Mey, Ann. d. Phys. [4] **11**, 127 (1903); Gehlhoff u. Rottgardt, Verh. d. d. phys. Ges. **12**, 411 (1910).

[3]) Gehlhoff, Verh. d. d. phys. Ges. **13**, 271 (1911).

Man muss sich bei dieser Methode natürlich fragen, ob das Kalium, welches sich aus dem Dampf an kälteren Stellen des Absorptionsgefässes absetzen kann[1]), vielleicht auch *Ar* an der neu gebildeten grossen

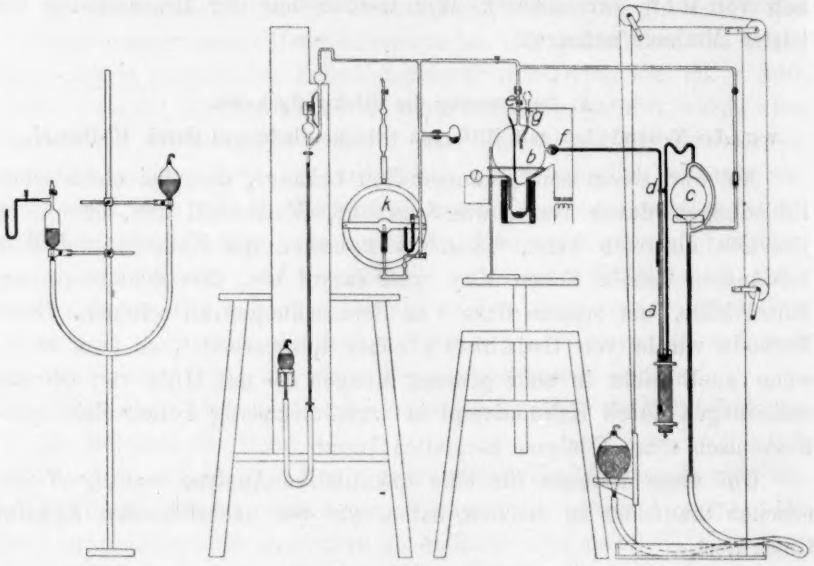


Fig. 3B. Fig. 3A.

Oberfläche absorbiert. Es ist bekannt, dass zerstäubte Metalle auch Edelgase an ihrer fein verteilten Oberfläche absorbieren können. Glücklicherweise zeigt sich gerade diese Erscheinung bei Argon oft nicht[2]). Dass übrigens in unserem Falle wenig Aussicht auf eine derartige Absorption vorhanden war, kann man auch hieraus ersehen, dass man nach der Bindung des Stickstoffs stets einen Gasrest behält, der, so lange er auch der Glimmentladung ausgesetzt wird, keine weitere Volumverminderung erfährt. Nun verdampft das Kalium und schlägt sich an den kälteren Stellen nieder, so dass die Oberfläche

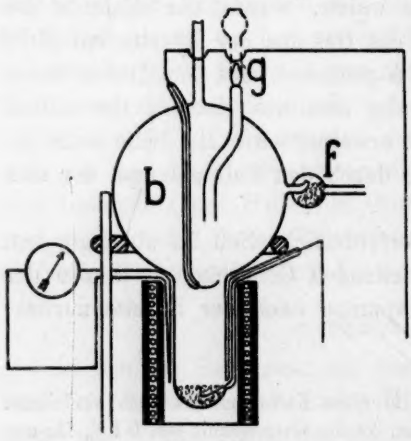


Fig. 3C.

[1]) ebenso wie die erhaltene Verbindung.

[2]) Travers, Proc. Roy. Soc. **60**, 449. Vgl. auch Kohlschütter, Jahrb. d. Radioakt. **9**, 402 (1912).

sich andauernd erneut. Fände also wirklich eine merkliche Absorption statt, so könnte man niemals ein konstantes Endvolumen erhalten. Man bedenke übrigens, dass auch ein Gasmuster des von uns hergestellten reinen Argons in dem Analyseapparat keine Verminderung zeigte.

Wir haben versucht, die durch Stark[1]) angegebene Methode der Stickstoffbindung (elektrische Entladung durch *Hg*-Dampf) als Analysemethode zu gebrauchen. Es zeigte sich aber, dass wir dann zur Erlangung einer genügenden Absorptionsgeschwindigkeit — auch bei Anbringung der Elektroden in der Mitte der Kugel einander gegenüber — bei viel niedrigeren Drucken arbeiten mussten. Bei Kalium dagegen konnte jedes Gasgemisch ohne Rücksicht auf den Stickstoffgehalt desselben bei verhältnismässig hohen Drucken noch mit dem Metalldampf in Reaktion gebracht werden. Es ist wohl sehr wahrscheinlich, dass die Wirkung im allgemeinen eingeleitet wird durch die Spaltung der Stickstoffmoleküle mittels der elektrischen Entladung, wonach die geformten Atome sich mit dem Kalium verbinden. Strutt[2]) fand, dass die Wiedervereinigung der *N*-Atome zu Molekülen (welche nicht mit dem Kalium reagieren) sehr beschleunigt wird durch die Zunahme des Druckes[3]). So kommt es, dass die Absorptionszeit bei unseren Analysen mit dem Stickstoffgehalt des Gemisches zunimmt. Es ist auch bekannt, [Strutt, loc. cit., vgl. auch Koenig[4])], dass Metalldämpfe die Molisierung der Stickstoffatome katalytisch beschleunigen[5]). Es ist natürlich möglich, dass Quecksilber dieses in höherem Masse tut als Kalium, während auch eine andere Affinität des Quecksilbers gegenüber *N* hierbei eine Rolle spielen kann. Dieses könnte die Ursache für die kräftigere Reaktion des Kaliumdampfes sein.

Zum Schlusse sei noch an Hand der Fig. 3A auf die nachstehenden Einzelheiten hingewiesen. Mit Hilfe der Töplerpumpe *c* konnte das Gefäss *b* auf 0·003 mm entleert werden. Darum wurde dafür Sorge getragen, dass *b* vor jeder Analyse mit Argon unter einem Druck von 0·003 mm gefüllt war.

Weiterhin war, um eventuelles Verspritzen des Quecksilbers in *b* zu vermeiden, bei *f* eine kleine mit Glaswolle gefüllte Kugel angebracht.

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 497 (1913).

[2]) Proc. Roy. Soc., Serie A, **85**, 219 und die folgenden Bände.

[3]) Dies ist die Hauptursache dafür gewesen, dass wir die Dimensionen des Absorptionsgefässes gross gewählt haben gegenüber denjenigen der Bürette. Der niedrige Druck vereinfacht auch das Bewerkstelligen der Entladung.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 267 (1915).

[5]) Von einem Nachleuchten bei der Unterbrechung der Entladung war denn auch bei uns nicht die Rede.

Die Füllung von *b* mit Kalium geschah auf folgende Weise: Kalium, das unter Paraffinöl aufbewahrt war, wurde mit einer geringen Menge Amylalkohol vermischt, um einen grossen Teil der Oxydhaut zu entfernen. Darnach wurden die Stücke *K* mit Benzin von dem Paraffinöl gereinigt, der grösste Teil des Benzins mit Filtrierpapier entfernt und danach das Metall in einem indifferenten Gasstrom in einem Glasballon geschmolzen. Das Element wurde hierauf mit Hilfe eines in der Figur punktiert gezeichneten Trichters in das mit indifferentem Gas gefüllte Absorptionsgefäss gebracht, wobei es einen Oxydfänger *g* passierte.

Bei den Analysen blieb das Kalium andauernd reaktionsfähig, bis es ungefähr ganz verbraucht war. Die Oberfläche erneuerte sich durch langsames Abdestillieren der Verbindungen fortwährend. Um unnötige Verdampfung zu vermeiden, wurde stets während des Evakuierens die Erwärmung unterbrochen.

B. Bestimmung des Stickstoffgehalts mit Hilfe eines Baroskops.

Hierzu wurde der Unterschied des durch das Gasgemisch herbeigeführten Auftriebes gebraucht, den ein Glaskörper *a* (Fig. 4) erfährt,

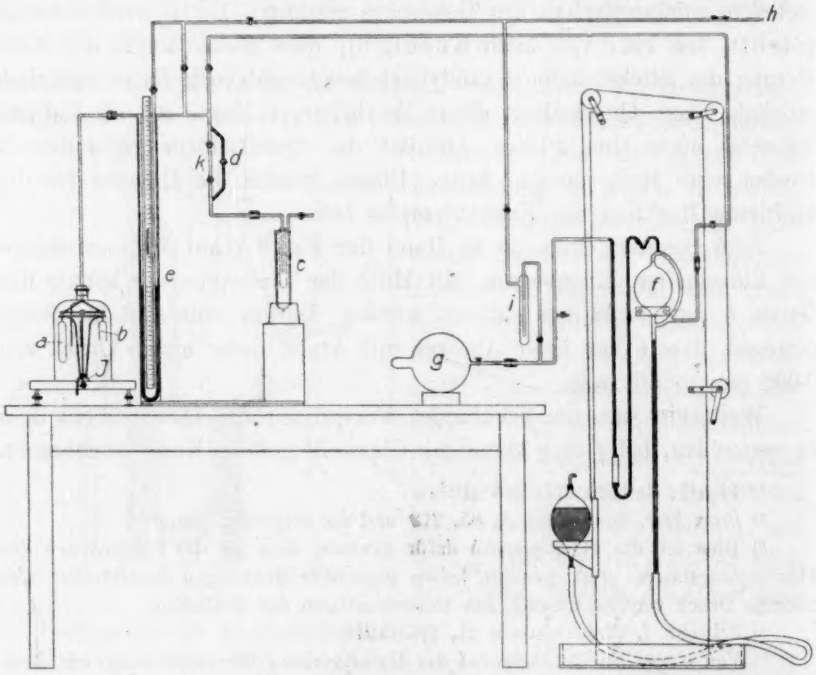


Fig. 4.

dessen Inhalt ungefähr 300 ccm beträgt, gegenüber einem anderen offenen Körper *b* mit derselben Oberfläche.

Die Ausführung der Bestimmung geschah folgendermassen:

Das Gas wurde mit Hilfe einer Kühlmischung bei *c* getrocknet und durch die Kapillarröhre *d* langsam in die vorher evakuierte Glocke

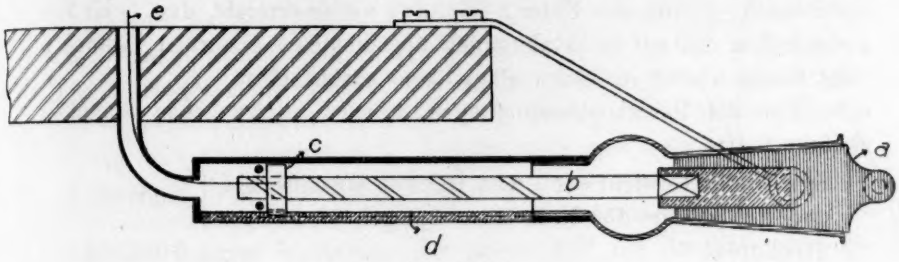


Fig. 5A.

gebracht. Mittels *k* konnten am Ende bei der feineren Einstellung kleine Mengen Gas hinzugefügt werden. Der auf dem Manometer *e* mit Hilfe eines Kathetometers abgelesene Druck ist der Dichte des Gemisches umgekehrt proportional.

Fig. 5B.

Nach der Bestimmung von Temperatur und Druck konnte das Gas entweder mit der Töplerpumpe *f* in den Ballon *g* gebracht oder mittels einer bei *h* angeschlossenen (nicht gezeichneten) Gaedepumpe weggesogen werden.

Die Detailzeichnungen Fig. 5A—C können die Einrichtung näher erklären, die wir getroffen haben, um die Arretiereinrichtung der Wage auch bei Hochvakuum bedienen zu können. In den Hahn *a* (Fig. 5A)

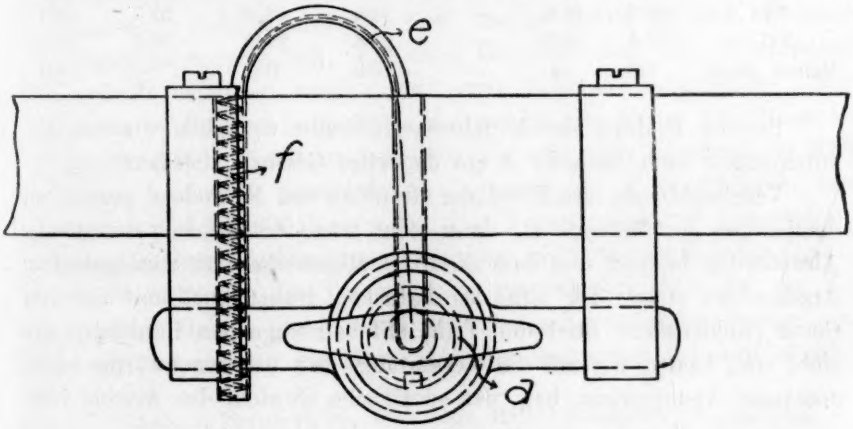


Fig. 5C.

wurde eine Schraube b (mit grosser Ganghöhe) eingebaut. Bei Drehung von a musste sich also die Mutter c verschieben, da sie durch Keil d (vgl. auch Fig. 5B) verhindert wurde, an der Drehung teilzunehmen. Auf diese Weise konnte also der Stahldraht e angezogen und damit die Arretiereinrichtung in Bewegung gebracht werden. Mittels der dabei gleichzeitig gespannten Feder f (Fig. 5C) wurde erreicht, dass beim Zurückdrehen des mit Hochvakuumfett abgedichteten gläsernen Hahnes a das Ganze wieder in seinen alten Stand zurückkehrte.

Für die Baroskopbestimmungen wurden nachstehende Angaben gebraucht[1]):

Spezifisches Gewicht der Luft, frei von Wasserdampf und Kohlensäure 45° N. B. Meeresspiegel, 0°, 760 cm	0·0012928
Stickstoff	0·0012514
Argon	0·0017809

C. Resultate.

Die folgende Tabelle (Kolonne 1—6) gibt eine Übersicht über die verschiedenen, mittels Methode A und B ausgeführten Bestimmungen:

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr. der Gasmischung	Methode A, % N Erste Best.	Zweite Best.	Dritte Best.	Methode B % N	Angenommener Wert	Methode B berichtigter Wert	Endgültiger Wert
I	82·6	82·6	—	+ 82·5	82·6	82·6	82·6
II	65·2	65·3	65·4	65·0	65·25	65·2	65·3
III	31·4	31·6	—	31·3	31·45	31·65	31·5
IV	9·9	9·9	—	9·75	9·9	10·25	10·0
V	74·2	74·0	—	73·7	74·0	73·85	74·05
VI	52·9	52·8	—	52·4	52·75	52·7	52·8
VII	24·4	24·25	—	23·8	24·2	24·2	24·3
Reines Argon	0·0	—	—	— 0·5	0·0	0·0	0·0

Bei der Bildung der Mittelwerte (Kolonne 6) haben wir den Bestimmungen nach Methode A ein doppeltes Gewicht zuerkannt.

Vergleicht man das Mittel der Resultate von Methode A gegenüber demjenigen der Methode B, dann sieht man, dass eine systematische Abweichung besteht, und dass diese im allgemeinen mit zunehmendem Argongehalt steigt. Da nun das Baroskop früher auch mit anderen Gasen (Kohlensäure, Stickstoff, Luft) mit befriedigenden Resultaten geeicht war, kamen wir auf die Vermutung, dass das gegenwärtig angenommene Atomgewicht, bzw. das spezifische Gewicht des Argons viel-

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl., 1913.

leicht nicht ganz richtig sei, so dass wir uns auf eine genaue Bestimmung desselben vorbereiteten. Eine vorläufige Messung ergab die Dichtigkeit 0·0017834.

Der Bericht über unsere Resultate war bereits geschrieben, als die Veröffentlichung von H. Schultze[1]) erschien, worin dieser die Dichte des Argons zu 0·00178376 bestimmt. Nehmen wir diesen neuen Wert, dann kommt man zu den in den Kolonnen 7 und 8 der vorstehenden Tabelle angegebenen Zahlen. Die mittlere Abweichung zwischen den Baroskopbestimmungen und den nach Methode *A* erhaltenen Werten beträgt nun nur mehr 0·04 %, d. h. es kann von einer systematischen Abweichung jetzt keine Rede mehr sein. Zeugt dies einerseits für die Zuverlässigkeit der Methode *A*, so kann es anderseits das von Schultze erhaltene Resultat bestätigen. Wir hoffen bald die Resultate einer genaueren direkten Bestimmung mitteilen zu können.

III. Die Temperaturmessung.

Die Messungen wurden vorgenommen in einem Bad von flüssigem Sauerstoff. Bei der Konstruktion des Kryostaten und vieler anderer Apparate wurde in mancher Hinsicht von den Erfahrungen des kryogenen Laboratoriums in Leiden Gebrauch gemacht, wo einer von uns das Vorrecht hatte während einiger Jahre unter Prof. H. Kamerlingh Onnes arbeiten zu dürfen.

Die Temperatur wurde bestimmt mit Hilfe eines Platinwiderstandthermometers. Der Draht von ungefähr 0·1 mm Durchmesser war bifilar auf ein Röhrchen aus Marquardtscher Masse gewickelt, in das ein doppeltes Schraubengewinde geschnitten war. An den Enden waren dickere Platindrähte autogen angeschweisst; hieran waren die vier kupfernen Leitungsdrähte angelötet. Vor dem Gebrauch war das Thermometer thermisch behandelt worden, und zwar durch ein zehnmaliges Untertauchen in flüssige Luft, jedes Mal gefolgt von einem Ausglühen auf ungefähr 700°. Hierdurch erhielten wir eine gute Konstanz des Nullpunktes. An drei verschiedenen Tagen wurde $W_0 = 18{\cdot}4695$, bzw. 18·4697 und 18·4695 Ω gefunden. Der Widerstand wurde gemessen mit einem Differentialgalvanometer nach der Methode von Kohlrausch.

Die Eichung des Thermometers geschah mit Hilfe der von Kamerlingh Onnes und Braak[2]) bestimmten Sauerstoffdampfspannungen in dem Apparat für die Messungen der Endpunkte der Kondensation.

---

[1]) Ann. d. Physik [4] 48, 269 (1915). Heft 2 ausgegeben 14. Okt. 1915.

[2]) Comm. Leiden, Nr. 107a.

Ist p die Dampfspannung in Millimetern, dann gilt zwischen 83·5 und 90°:

$$T = \frac{369{\cdot}83}{6{\cdot}98460 - \log p}.$$

Zu gleicher Zeit wurde $\frac{W}{W_0}$ bestimmt.

Nun ist $\frac{W}{W_0}$ für das Leidener Platinstandardthermometer Pt_1' in Funktion der Temperatur in dem betreffenden Temperaturgebiet bekannt[1]). Wir können also die Konstante α der linearen Beziehung, die nach Nernst zwischen $\left(\frac{W}{W_0}\right)$ für verschiedene Thermometer besteht, berechnen:

$$\Delta\left(\frac{W}{W_0}\right) = \alpha\left(1 - \frac{W}{W_0}\right).$$

Tabelle 2.

p_{mm}	T	$\left(\frac{W}{W_0}\right)$	$\left(\frac{W}{W_0}\right) Pt_1'$	α
758·1	90·10	0·25258	0·25166	0·00123
757·6	90·09	0·25251	0·25162	0·00119
593·2	87·82	0·24273	0·24184	0·00118
751·2	90·01	0·25220	0·25127	0·00124
			Mittel	0·00121

Mit $\alpha = 0{\cdot}00121$ wurde unser Thermometer an Pt_1' angeschlossen und die Temperatur berechnet.

Um den Apparat, der zur Bestimmung der Anfangspunkte der Kondensation diente, auf seine Brauchbarkeit zu prüfen, wurde hierin noch einmal der Siedepunkt des Sauerstoffs bestimmt. Der Druck war 762·4 mm. Nach der Dampfspannungsformel gehört hierzu eine Temperatur von 90·15°. Aus $\frac{W}{W_0}$ folgt 90·16°, also eine gute Übereinstimmung. Da α für unser Thermometer relativ klein ist[2]) und das Platin, ebenso wie dasjenige von Pt_1', von Heraeus herrührte, ist es sehr wahrscheinlich, dass die von uns angegebenen Temperaturen bis auf ungefähr 0·02° richtig sein werden.

[1]) G. Holst, Comm. Leiden, Nr. 148a. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1915, p. 603.

[2]) H. Schimank [Ann. d. Phys. [4] 45, 706 (1914)] gibt für $\alpha = 0{\cdot}03$ eine Unsicherheit von 0·1—0·2°.

IV. Bestimmung der Endkondensationspunkte.

1. Apparat.

a) Der Teil vor dem eigentlichen Messapparat.

Der Kolben *a* (Fig. 6) ist der Aufbewahrungsort des Gases vor der Messung. Kurz vor Ausführung der Bestimmungen wird das Gas mit Hilfe des im Reservoir *b* vorhandenen ausgekochten Wassers an *A*, *B* und *C* vorbei, hinübergedrückt nach dem Kondensationsgefäss *d*. In das *d* umgebende Dewarglas wurde flüssige Luft getan, welche mittels einer bei *F* angeschlossenen Vakuumleitung unter einem geeigneten verminderten Druck kochte. Als ungefähr alles Gas von *a* sich in *d* befand, wurde der Hahn *B* geschlossen und durch Öffnen des Hahnes *D*

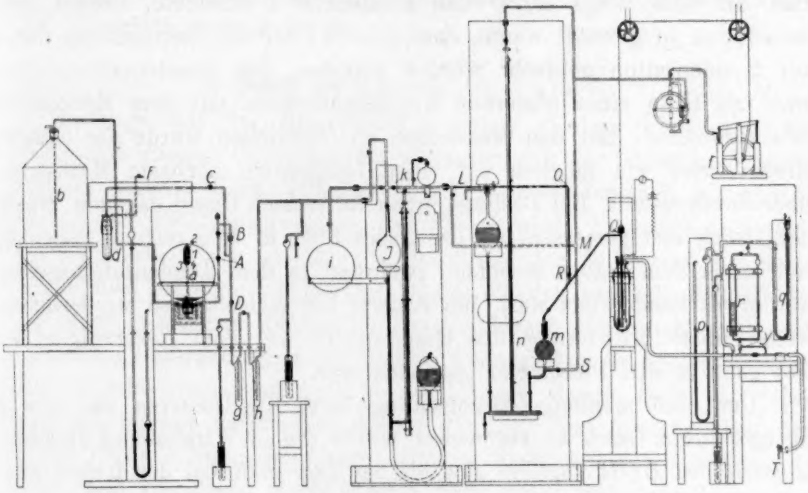


Fig. 6.

der Inhalt des Gefässes *d* mit Hilfe der Quecksilberpumpe *e* (rechts) (mit der Fleussölpumpe *f* als Vorpumpe) schnell einige Male unter verminderten Druck gebracht, wodurch die letzten Verunreinigungen von Spuren Wasserstoff und eventuell Neon entfernt wurden.

Zu den Messungen wurde die in *d* befindliche Mittelfraktion bestimmt, welche nach Verdampfung noch bei *g* und *h* durch in flüssigen Sauerstoff getauchte Kühler geleitet wurde, ehe sie den vorher auf 0·0003 mm evakuierten Kolben *i* erreichte. Die Verhältnisse des Apparates waren so gewählt, dass das am Schlusse in *i* aufbewahrte Gas sich unter Überdruck befand, wodurch die Gefahr der Verunreinigungen von aussen (auf die Dauer) herabgesetzt wurde.

Es darf noch auf die folgenden Besonderheiten des Kolbens *a* hin-

gewiesen werden. In dem Gasraum desselben befand sich der an der Abfuhrröhre angeschmolzene Stechheber 1, welcher mit Stangen gelben Phosphors gefüllt war. Die Öffnungen 2, 3 und 4 sorgen für gehörige Gaszirkulation. Weiter waren hier wie bei allen Teilen unserer Apparate, wobei Gas oder Flüssigkeit sich unter Überdruck befand, die Hähne mit Ohren versehen, so dass sie mit Hilfe von Federn angedrückt werden konnten. Diese Details sind der Deutlichkeit halber in der Zeichnung weggelassen.

b) Der eigentliche Messapparat[1]).

Mit Hilfe der Einrichtung J konnten von dem kurz vor den Messungen in i gebrachten Gasgemisch Teile abgezapft werden, wobei das Gas auf dem Wege KRQ den Piezometer I erreichte, dessen Abmessungen so gewählt waren, dass 2·5—3 Liter der Gasmischung darin zur Kondensation gebracht werden konnten. Das Kondensationsgefäss war mit Hilfe eines gläsernen Kapillarröhrchens mit dem Manometer mn verbunden. Bei den Messungen an Gemischen wurde das Quecksilber soviel wie möglich auf einen bestimmten höchsten Merkstrich über m eingestellt. Bei Bestimmungen mit reinen Gasen dagegen wurde der Druck erst gemessen, als das Quecksilber in dem rechten Schenkel sich unter dem Kolben m befand (während in dem Kondensationsgefäss nur etwas kondensiert war), um danach die Ablesung zu wiederholen, wenn, unter Mitwirkung des Quecksilbers aus dem Reservoir o das Gas ganz in den Piezometer getrieben war.

Um eine mögliche Entmischung beim Kondensieren des aus J übergeführten Gases zu vermeiden, wurde die in Wirklichkeit ziemlich lange Röhre LOR kapillar gewählt, so dass man bei der früher ausgeführten Evakuierung des Piezometers das Quecksilber in m vorher sinken liess und dann die weite Röhre SM benutzte, um das Hochvakuum zustande zu bringen.

Um wahre Dampfspannungen bei den Mischungen messen zu können, wurde nach Kuenen[2]) die Flüssigkeit in dem Piezometer mit Hilfe eines Elektromagneten mechanisch gerührt. Auch der flüssige Sauerstoff im Kryostat wurde (mit einem Pumpenrührer) gehörig ge-

[1]) Diese Einrichtung könnte man auch als exakten Analyseapparat gebrauchen; im Gegensatz zu der von L. Hamburger u. H. Filippo Jzn angegebenen technischen Analysemethode [Zeitschr. f. angew. Chemie **28**, 75 (1915)] misst man hier wahre Dampfdrucke. Die hier angegebene Arbeitsmethode würde aber viel mehr Zeit kosten, so dass man für schnelle Messungen der technischen Methode den Vorzug geben wird.

[2]) Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen.

rührt; hier aber in der Absicht, durch das Einstellen eines bestimmten Druckes die Temperatur genau konstant halten zu können[1]). Dieser Dampfdruck konnte mit Hilfe des offenen Quecksilbermanometers p — oder (bei niedrigen Drucken) des geschlossenen Manometers q — abgelesen werden. Um die Möglichkeit zu haben, die Temperatur auf 0·01° konstant zu halten, war noch der Öldifferenzialmanometer r angegliedert, worauf sehr geringe Druckveränderungen abgelesen werden konnten. Der Ölmeniskus konnte dann in bestimmter Höhe gehalten werden, indem man das Ende eines an der Krücke des feinen Ventils Y angebrachten (nicht gezeichneten) langen Stabes ein wenig verschob. Es versteht sich von selbst, dass durch genügende Abdichtungen jede Verunreinigung der Kryostatflüssigkeit (durch Hinzukommen der Aussenluft) vermieden werden musste.

c) Details des Kryostats (Fig. 7 A bis E).

Anfangs war der Rührkörper a unten in dem Piezometer mit Hilfe eines dünnen Glasstäbchens verbunden mit der Glashülse b, worin sich der eiserne Kern befindet, welcher durch den sich auf und ab bewegenden Elektromagneten c mitgeführt wird. Es zeigte sich aber, dass auf diese Weise zu viel Wärme durch den Rührer in der unten vorhandenen Flüssigkeit mitgeführt wurde bei der Rückkehr des aus der Flüssigkeit gezogenen Rührers in das Kondensat. Hierdurch entstanden hinderliche Schwankungen des Quecksilbermeniskus in der Manometerröhre, welche auch noch nicht verschwanden, als die Dicke der Glasröhre auf 0·5 mm vermindert wurde. Wir sind dazu übergegangen, den an der Hülse b angeschmolzenen dünnen Glasstab e bei d endigen zu lassen, und von dieser Stelle ab die Verbindung mit dem Rührkörper mittels eines dünnen Baumwollfadens t zustande zu bringen.

Zum Schlusse musste noch mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass an der Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf des Aussenbades infolge des Wegsaugens des Dampfes die Temperatur etwas niedriger sein konnte. Um dann auch eine eventuelle Kondensation in der Piezometerkapillare zu verhindern, wurde eine Schutzröhre f angebracht, während ausserdem um die Kapillarröhre ein dünner Konstantandraht g gewickelt wurde, wodurch denn zwecks Erwärmung ein schwacher elektrischer Strom gesandt wurde.

Über das in Fig. 7 A angegebene Platinwiderstandsthermometer kann auf das Kapitel III hingewiesen werden.

[1]) Die benötigten niedrigen Drucke wurden zustande gebracht mit Hilfe einer bei T (rechts unten) angeschlossenen Vakuumpumpe von grosser Kapazität.

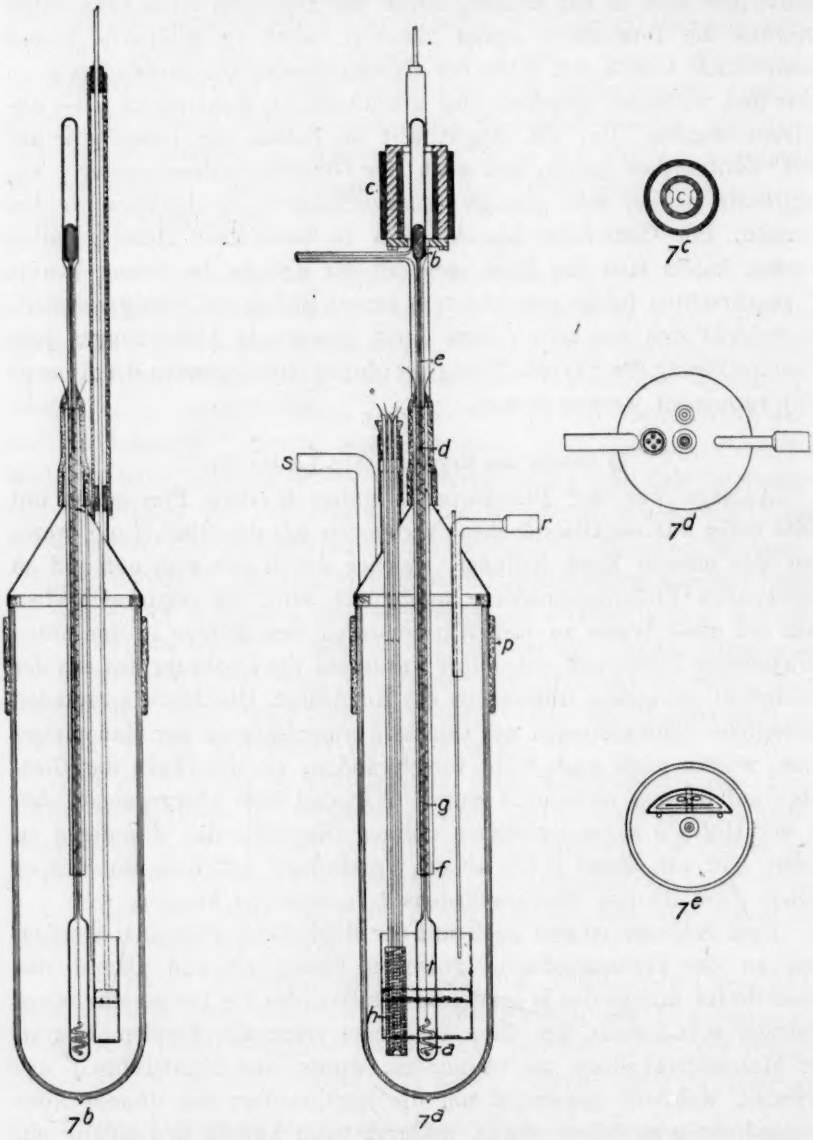


Fig. 7*a* bis 7*e*.

d) Einige andere Besonderheiten.

Die Dichtungen von Glas auf Glas (bei der Kappe des Kryostats) sind mit Picein, die von Metall auf Glas mit Siegellack zustande gebracht. Wo Gummi gebraucht wurde, bestrichen wir die Dichtungs-

oberflächen vorher mit einer Gummilösung; der Verschluss wurde danach durch Anschnürung mit Kupferdraht vollendet. Insbesondere wurde hierfür Sorge getragen bei der Abdichtung zwischen der Metallkappe und dem Dewarbecher und dem Gummiring p.

Den flüssigen Sauerstoff bereiteten wir, indem wir Zylindersauerstoff in einer durch flüssige Luft geleiteten Spirale kondensieren liessen (Fig. 8, q bedeutet Wärmeisolationsmaterial). Die unten entweichende Flüssigkeit wurde in einem grossen Dewarbecher aufgefangen. Mit Hilfe eines bei r (Fig. 7 a) angeschlossenen Glashebers (nicht gezeichnet) konnte dann durch Saugen bei s die Flüssigkeit für das Aussenbad in den Kryostat gebracht werden. Danach wurde r abgeschlossen und mit dem Einstellen des verlangten Druckes durch Saugen an s vorbei angefangen.

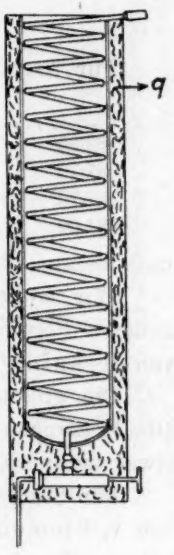


Fig. 8.

Über die Einrichtung des Manometers mn wird die Zeichnung hinreichende Erklärung geben. Nur soll bemerkt werden, dass das Manometerreservoir g oben mittels eines hohlen Dreiweghahnes in Verbindung gebracht werden konnte, sowohl mit der Aussenluft, als auch mit einer Vakuumleitung, welche sich hinter dem Manometer befand (nicht gezeichnet).

Um bei den verschiedenen Manipulationen eine Kontrolle der Gasdrucke in verschiedenen Teilen des Apparates zu haben, wurden an mehreren Stellen offene Manometer angebracht, welche mitunter zur Sicherheit dienen konnten.

2. Dampfspannungen von Sauerstoff, Stickstoff und Argon.

Ausser den Messungen, welche zur Eichung unseres Thermometers dienten, haben wir noch bei zwei Temperaturen die Dampfspannung von Sauerstoff bestimmt:

Tabelle 3.

T	p	T	
83·49	357·7	83·47	(Berechnet nach der Dampfspannungsformel)
78·42	184·3	78·37	

Während also bei 83·49° die gemessene Temperatur mit der aus der Dampfspannung berechneten noch bis auf 0·02° übereinstimmt, ist bei 78·42° bereits ein Unterschied von 0·05° vorhanden. Man wird also gut tun, die Formel für T als Funktion von $\log p$ der Vorsicht halber nicht für Extrapolation zu gebrauchen.

Für Stickstoff fanden wir:

Tabelle 4.

T	p
80·88	1138·0
78·50	878·1
72·10	396·6
69·29	264·6

Für Argon:

Tabelle 5.

T	p	T	p
89·95	1001·0	83·84	522·6
87·78	801·7	83·78	518·7
87·76	802·2	83·71	514·1
84·02	533·9	83·62	509·2

und hieraus für den Tripelpunkt $T = 83{\cdot}81^0$, $p = 521{\cdot}4$ mm.

Wir wollen diese Ziffern mit einigen neueren Messungen von anderen Forschern vergleichen. Für Sauerstoff kommen die Messungen von Henning[1]) und von v. Siemens[2]) in Betracht.

Die grössten Unterschiede gegen Henning sind ungefähr $0{\cdot}02^0$. Die Messungen von v. Siemens weichen bei niedrigerer Temperatur etwas mehr ab, jedoch nicht mehr als $0{\cdot}06^0$.

Für Stickstoff können wir ebenfalls unsere Messungen mit denen von v. Siemens vergleichen. Auch hier ist der Unterschied bei den höheren Drucken sehr klein und nimmt mit abnehmender Temperatur zu (Fig. 9). Bei den höheren Temperaturen stimmen unsere Messungen mit denjenigen von Crommelin[3]) nur mässig gut überein, selbst wenn dessen niedrigster von ihm selbst schon nicht ganz genau genannter Punkt verworfen wird.

Die aus den Messungen bei Argon-Stickstoffgemischen extrapolierten Werte für die Dampfspannung des reinen Stickstoffs sind aber in guter Übereinstimmung mit unseren direkten Messungen.

Argon ist in demselben Temperaturgebiet ebenfalls von Crommelin[4]) untersucht worden. Der Anschluss an unsere Messungen ist ein sehr guter (Fig. 10). Nur in dem Tripelpunkt besteht eine kleine Abweichung. Da wir in der unmittelbaren Umgebung dieses Punktes verschiedene Messungen vorgenommen haben und die durch uns bestimmten Punkte sehr gut auf der Kurve durch die übrigen Punkte von Crommelin liegen, halten wir es für wahrscheinlich, dass der von uns bestimmte Tripelpunkt den Vorzug verdient.

[1]) F. Henning, Ann. d. Phys. [4] **43**, 282 (1941).

[2]) H. v. Siemens, Ann. d. Phys. [4] **42**, 882 (1913). Vgl. G. Holst, Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1915, p. 603.

[3]) C. A. Crommelin, Comm. Leiden Nr. 145d.

[4]) C. A. Crommelin, Comm. Leiden Nr. 138b.

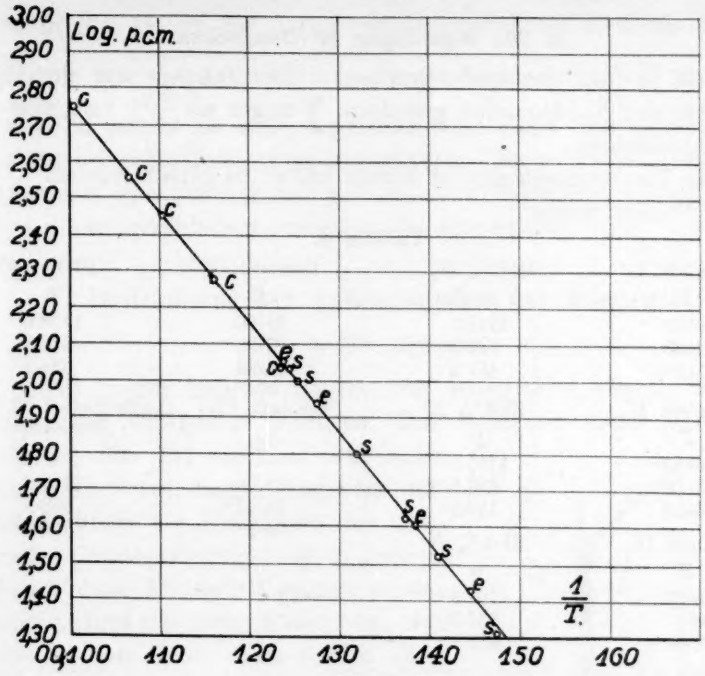


Fig. 9.

In den Figuren 9 und 10 bedeuten *s* die Messungen von v. Siemens, *c* die von Crommelin, *e* die eigenen Messungen.

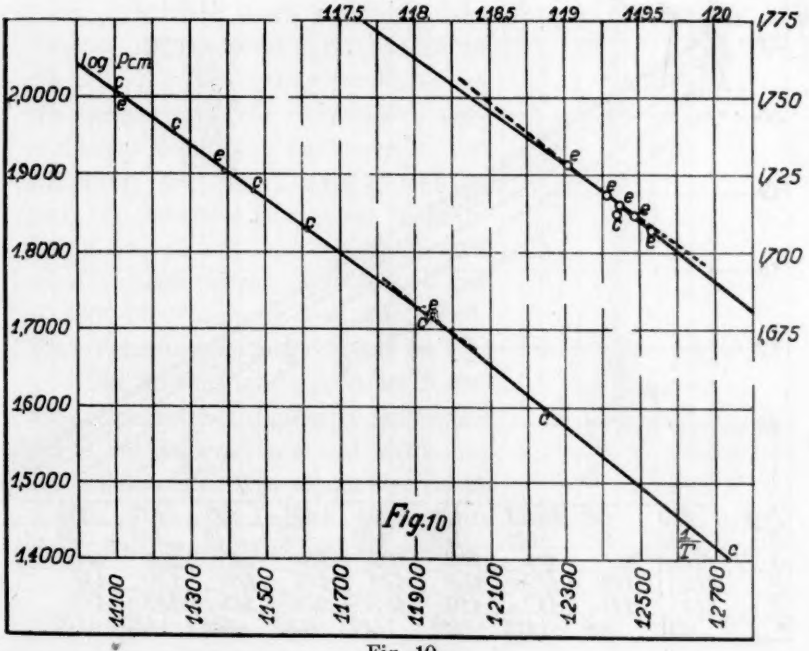


Fig. 10.

3. Die Messungen an Gemischen.

Von je fünf Gemischen wurde bei drei Temperaturen der Druck am Ende der Kondensation gemessen. Weniger als $^1/_3$ % vom Gase war nicht kondensiert.

Die Zusammensetzung ist bereits früher mitgeteilt worden.

Gefunden wurde:

Tabelle 6.

Gemisch I	82·6 % N_2	Gemisch IV	10·0 % N
T	p in mm	T	p
82·63	1218·1	89·86	1198·6
78·53	781·5	87·69	972·0
74·02	451·0	83·53	631·2
Gemisch II	**65·3 % N**	**Gemisch VIII**	**[Luftstickstoff 99 % N (Baroskop)]**
T	p	T	p
83·49	1175·9	81·06	1151·6
78·53	686·5	78·43[5]	863·5
74·53	424·2	71·29[5]	350·9
Gemisch III	**31·5 % N**		
T	p		
86·55	1162·3		
83·47	852·2		
78·46	487·8		

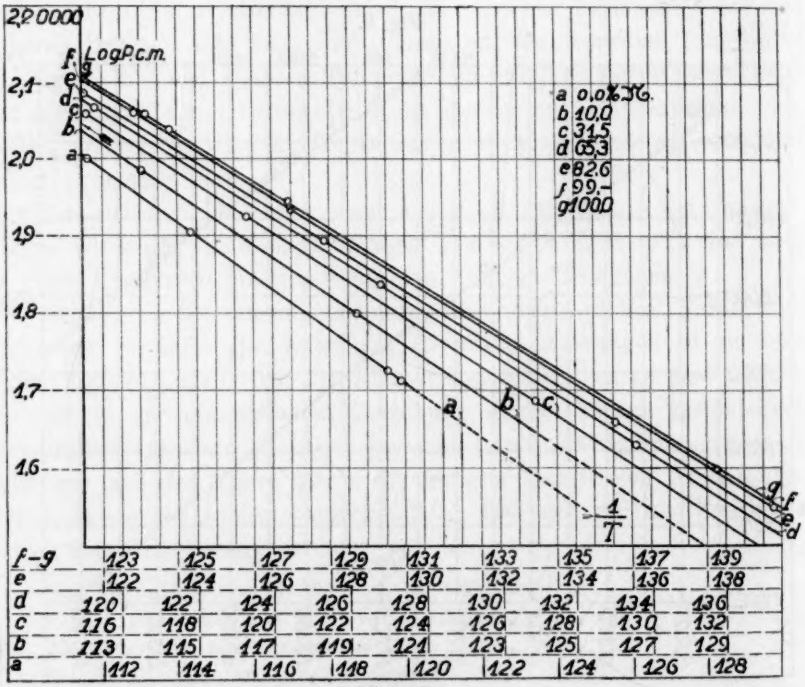


Fig. 11.

In Fig. 11 ist für Argon, Stickstoff und die Gemische $\log p$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ ausgesetzt. In diesem Temperaturgebiet ergeben die Gemische sowohl als auch die reinen Gase einen Satz gerader Linien, welche bei hoher Temperatur konvergieren. Die p- und T-Werte, welche später zur Konstruktion der px- und Tx-Diagramme benutzt werden, sind diesen graphischen Darstellungen entnommen.

V. Bestimmung der Anfangspunkte der Kondensation.

1. Der Apparat.

Der hierfür benutzte Apparat war eingerichtet wie ein Gasthermometer mit konstantem Volumen. Das Reservoir hatte einen Inhalt von ungefähr 142 ccm und war unten mit einem 8 mm langen Appendix versehen, worin die Flüssigkeit sich sammelte. Um das Gleichgewicht zu sichern, konnte diese Flüssigkeit gerührt werden mittels eines stählernen Kügelchens, welches in dem Felde eines kleinen Elektromagneten mit unter 45° abgeschnittenen Polstücken beim Schliessen des Stromes in die Höhe gezogen wurde (Fig. 12). Zur Berechnung des Volumens des Reservoirs wurde als Ausdehnungskoeffizient 0·0000212 angenommen, der Mittelwert der von Travers, Senter und Jacquerod[1]) sowie von Kamerlingh Onnes und Heuse[2]) bestimmten Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0 und — 190° für Thüringer Glas. Das schädliche Volumen war nicht grösser als 1%.

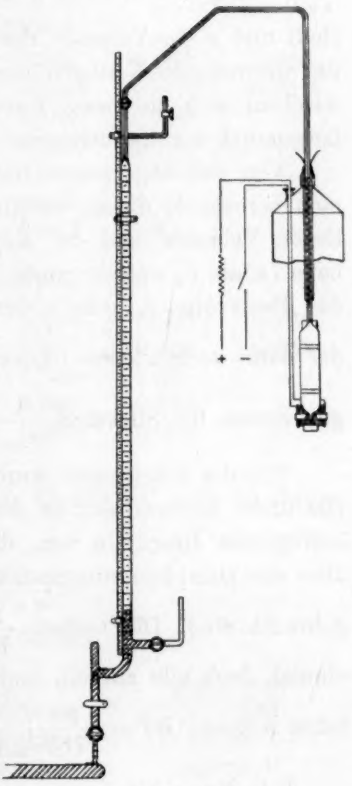


Fig. 12.

Die Messung geschah in der Weise, dass von einer abgepassten Gasmenge, die in das Reservoir gebracht wurde, bei einer bestimmten Temperatur der Druck abgelesen wurde. Danach wurde aufs neue eine Menge Gas abgemessen, in

[1]) Phil. Trans. **A 200**, p. 138.

[2]) Comm. Leiden, Nr. 85.

das Reservoir gebracht, der Druck abgelesen usw., bis die Kondensation begann. Dann wurde bei zunehmender Gasdichte in dem Reservoir die Dampfspannung bestimmt.

Um die hinzugefügten Gasmengen leicht messen zu können, wurde für den rechten Schenkel des Manometers (an der Reservoirseite) eine genau kalibrierte Röhre genommen. Zur Ablesung des Druckes wurde mitunter ein Kathetometer, mitunter ein vertikaler Komparator mit stählernem Messlineal gebraucht. In letzterem Falle ist die Genauigkeit kleiner, doch nicht kleiner als ungefähr 0·1 mm.

2. Die Messungen an Gemischen.

Für jedes Gemisch wurde nun bei drei verschiedenen Temperaturen $\frac{pv}{760} = f(p)$ bestimmt, worin p der Druck des Gemisches in mm darstellt und v das Volumen der Gasmenge in dem Reservoir, geteilt durch das theoretische Normalvolumen[1]) derselben Gasmenge. Der Druck, bei welchem sich in dieser Kurve ein Knick zeigt, ist der gesuchte Anfangspunkt der Kondensation.

Von der abgepassten Gasmenge wurde jedesmal das Normalvolumen berechnet; dieses, vermindert um die Menge Gas in dem schädlichen Volumen und der Kapillare, ist in die erste Kolonne der Tabelle 7a als v_n aufgenommen. Die zweite Kolonne enthält das Volumen des Reservoirs v_r geteilt durch das theoretische Normalvolumen v_{thn} der darin vorhandenen Gasmenge. Für Argon wurde $\frac{v_n}{v_{thn}} = 0{\cdot}9992$[2]) genommen, für Stickstoff $\frac{v_n}{v_{thn}} = 0{\cdot}9996$[3]).

Für die Mischungen wurden dazwischenliegende Werte genommen. Die dritte Kolonne enthält die Temperatur, die vierte den abgelesenen korrigierten Druck in mm, die fünfte noch einmal den Druck, wobei aber die Dampfspannungspunkte alle auf dieselbe Temperatur zurückgebracht sind. Die sechste $\frac{pv}{760}$, die siebente dieselben Werte noch einmal, doch alle auf ein und dieselbe Temperatur zurückgebracht, die letzte Kolonne $RT - \left(\frac{pv}{760}\right)_{\text{korr.}}$ für die Gaspunkte.

[1]) H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Enc. d. Matth. Wiss. Comm. Leiden, Suppl. 23.

[2]) H. Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Comm. Leiden, 118b.

[3]) Recueil des Constantes. S. 189.

Tabelle 7a.

Gemisch V. 74·05 % *N*.

$T = 83{\cdot}54°$. $RT = 0{\cdot}3059^5$.

v_n	$v = \frac{v_r}{v_{th.\,n.}}$	T	p in mm	p korr.	$\frac{pv}{760}$	$\left(\frac{pv}{760}\right)_{korr.}$	$RT - \frac{pv}{760}$
319·5	0·4424	83·68	514·2	—	0·2995	0·2991	$0{\cdot}0068^5$
399·1	$0{\cdot}3541^5$	83·69	638·7	—	0·2978	0·2973	$0{\cdot}0086^5$
495·4	0·2853	83·61	786·8	—	0·2956	0·2954	$0{\cdot}0105^5$
583·4	0·2423	83·62	921·3	—	0·2940	0·2937	$0{\cdot}0122^5$
667·5	0·2117	83·62	1045·5	—	0·2915	0·2913	$0{\cdot}0146^5$
762·6	0·1854	83·54	1079·8	—	0·2635	0·2635	—
762·6	0·1854	83·54	1079·0	—	0·2633	0·2633	—
797·2	0·1773	83·54	1088·9	—	0·2542	0·2542	—
840·1	$0{\cdot}1682^5$	83·54	1099·1	—	0·2435	0·2435	—
		$T = 78{\cdot}62°$.		$RT = 0{\cdot}2879$.			
203·2	0·6956	78·67	309·1	—	0·2831	0·2829	0·0050
319·7	0·4421	78·54	481·4	—	$0{\cdot}2802^5$	$0{\cdot}2806^5$	$0{\cdot}0072^5$
$399{\cdot}2^5$	$0{\cdot}3540^5$	78·58	594·5	597·4	0·2771	0·2785	—
399·2	$0{\cdot}3540^5$	78·60	595·3	597·1	$0{\cdot}2775^5$	$0{\cdot}2783^5$	—
496·0	$0{\cdot}2849^5$	78·62	630·4	—	0·2365	0·2365	—
496·0	$0{\cdot}2849^5$	78·65	631·6	629·2	0·2370	0·2360	—
584·3	0·2419	78·62	650·9	—	0·2073	0·2073	—
		$T = 73{\cdot}78°$.		$RT = 0{\cdot}2702$.			
159·5	0·8861	73·71	228·4	—	0·2665	0·2667	0·0035
203·2	0·6954	73·85	290·2	—	0·2657	0·2655	0·0047
249·8	0·5657	73·74	326·1	327·8	0·2429	0·2443	—
320·2	$0{\cdot}4413^5$	73·81	$350{\cdot}9^5$	$349{\cdot}3^5$	0·2040	0·2031	—
400·3	0·3530	73·78	363·2	—	0·1688	0·1688	—

In Tabelle 7b sind für die Gemische VI und VII nur die Hauptergebnisse erwähnt.

Tabelle 7b.

Gemisch VI, 52·8 % *N*.

$T = 85{\cdot}93°$. $RT = 0{\cdot}3147$.

$v = \frac{v_r}{v_{th.\,n.}}$	p in mm korr.	$\left(\frac{pv}{760}\right)_{korr.}$	$RT - \frac{pv}{760}$
1·3663	169·7	0·3123	0·0024
0·6310	373·0	0·3099	0·0048
0·2316	989·0	0·3016	0·0131
0·2144	$1053{\cdot}9$	$0{\cdot}2974^5$	—
0·2078	1061·6	0·2905	—
0·2004	1065·3	0·2811	—

$T = 80{\cdot}89°$. $RT = 0{\cdot}2962^5$.

$v = \frac{v_{r'}}{v_{th.\ n.}}$	p in mm korr.	$\left(\frac{pv}{760}\right)_{korr.}$	$RT - \frac{pv}{760}$
1·3979	159·8	0·2941	$0{\cdot}0021^5$
$0{\cdot}9459^5$	235·5	0·2933	$0{\cdot}0029^5$
0·7125	311·5	0·2923	$0{\cdot}0039^5$
0·4697	468·4	0·2897	$0{\cdot}0065^5$
0·4047	541·8	0·2887	$0{\cdot}0075^5$
$0{\cdot}3742^5$	584·1	0·2878	$0{\cdot}0084^5$
0·3465	606·6	$0{\cdot}2767^5$	—
0·3069	624·0	$0{\cdot}2521^5$	—
$0{\cdot}2807^5$	636·0	0·2351	—

$T = 76{\cdot}22^5°$. $RT = 0{\cdot}2791$.

1·3964	150·6	0·2769	0·0022
0·9439	221·7	0·2755	0·0036
$0{\cdot}7122^5$	293·0	0·2748	0·0043
0·6303	330·2	0·2741	0·0050
$0{\cdot}5628^5$	340·5	$0{\cdot}2523^5$	—
0·4690	357·5	0·2208	—
$0{\cdot}4038^5$	369·8	0·1966	—

Gemisch VII. 24·3 % N.

$T = 90{\cdot}11°$. $RT = 0{\cdot}3300$.

4·0803	61·1	0·3280	0·0020
0·5666	434·7	0·3243	0·0057
0·3170	766·0	0·3197	0·0103
0·2959	819·6	0·3191	0·0109
0·2011	1186·7	0·3142	0·0158
0·1928	1228·4	0·3118	—
0·1882	1232·7	0·3054	—
0·1795	1236·7	0·2923	—

$T = 85{\cdot}36°$. $RT = 0{\cdot}3126^5$.

4·079	57·7	0·3101	$0{\cdot}0025^5$
2·073	114·0	0·3110	0·0016
1·0943	215·3	0·3102	$0{\cdot}0024^5$
0·4327	534·3	$0{\cdot}3044^5$	0·0082
0·3437	669·3	0·3029	0·0097
0·3174	722·8	0·3021	$0{\cdot}105^5$
0·3108	737·6	0·3018	$0{\cdot}108^5$
0·3048	752·5	0·3018	$0{\cdot}108^5$
0·2956	756·2	0·2954	—
0·2867	758·6	0·2864	—
0·2743	762·5	0·2754	—

$T = 80{\cdot}53°$. $RT = 0{\cdot}2950$.

$v = \frac{v_r}{v_{th.\,n.}}$	p in mm korr.	$\left(\frac{pv}{760}\right)_{korr.}$	$RT - \frac{pv}{760}$
4·078	54·6	0·2931	0·0019
2·072	107·6	0·2935	0·0015
1·094[3]	202·9	0·2923	0·0027
0·8446	261·5	0·2908	0·0042
0·5961[5]	368·0	0·2888	0·0062
0·4923	429·5	0·2785	—
0·4444	438·7	0·2567	—
0·4324	439·3	0·2502	—
0·4212	439·4[5]	0·2437	—

In Fig. 13 ist $\frac{pv}{760}$ als $f(p)$ für jedes der Gemische gezeichnet, um den Druck zu bestimmen, bei dem die Kondensation beginnt. In Tabelle 8 sind diese Drucke mit den dazu gehörigen Temperaturen zu-

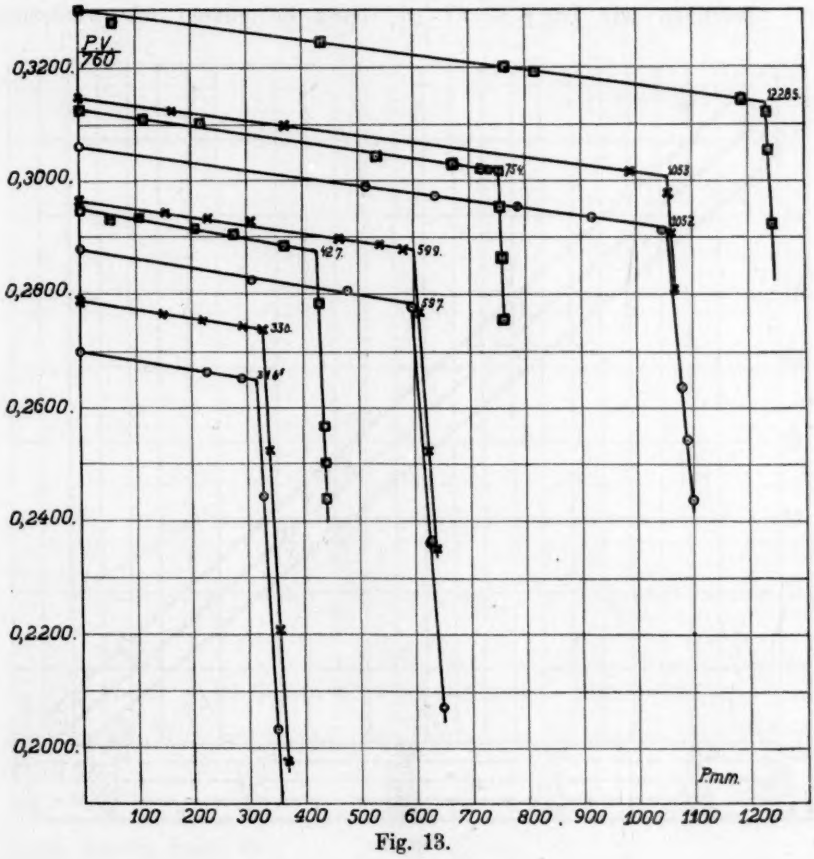


Fig. 13.

sammengefasst. Ausserdem sind die Volumen des gesättigten Dampfes angegeben, ausgedrückt in dem theoretischen Normalvolumen.

Tabelle 8.

Gemisch V.	$T = 83{\cdot}54$	$p_{mm} = 1052$	$\frac{pv}{760} = 0{\cdot}2918^5$	$v = 0{\cdot}2107$
74·05 % N	78·62	597	$0{\cdot}2787^5$	0·355
	73·78	316^5	0·2652	0·638
Gemisch VI.	$T = 85{\cdot}93$	$p_{mm} = 1053$	$\frac{pv}{760} = 0{\cdot}3007^5$	$v = 0{\cdot}2171$
52·8 % N	80·89	599	$0{\cdot}2879^5$	0·365
	$76{\cdot}22^5$	330	$0{\cdot}2741^5$	0·631
Gemisch VII.	$T = 90{\cdot}11$	$p_{mm} = 1228{\cdot}5$	$\frac{pv}{760} = 0{\cdot}3138$	$v = 0{\cdot}1942$
24·3 % N	85·36	754	$0{\cdot}3017^5$	0·304
	80·53	427	$0{\cdot}2878^5$	0·512

Zeichnen wir $\text{Log}\, p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, dann bekommen wir wiederum

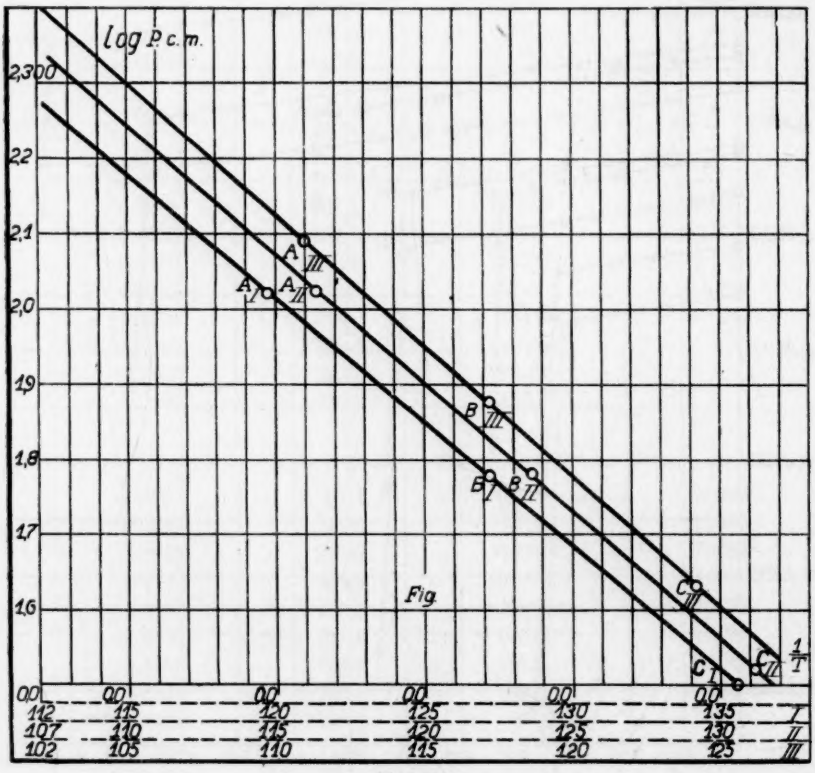


Fig. 14.

eine Anzahl gerade Linien. Mit Hilfe dieser Fig. 14 und der Fig. 11 wurden die im letzten Kapitel behandelten Diagramme konstruiert.

Wir wollen hierbei noch erwähnen, dass sich beim letzten Gemische mit 24·3 % N bei einer Temperatur nur sehr wenig unter 80·50° schon feste Substanz auszuscheiden begann.

3. Die Zustandsgleichung der Gemische.

In Fig. 13 sahen wir schon, dass $\frac{pv}{760}$ eine lineare Funktion von p wird. Wir wollen aber lieber $\frac{1}{v}$ als Abszisse wählen. Die Zustandsgleichung für die untersuchten Mischungen in dem betreffenden Gebiet lässt sich dann darstellen durch:

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v}\right)^{1}.$$

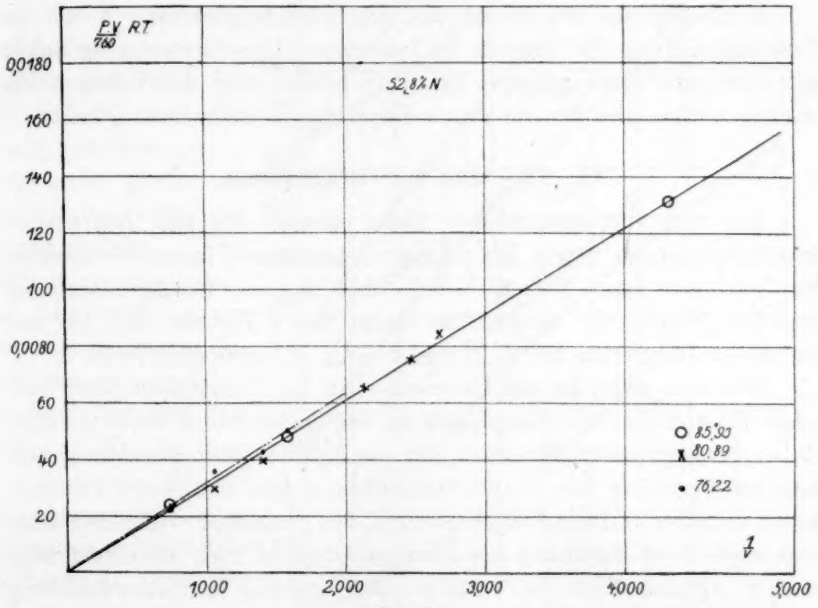


Fig. 15.

In Fig. 15 ist $-pv + RT$ als Funktion von $\frac{1}{v}$ für Mischung VI angenommen. Wir haben nun die Werte von B ausgerechnet und gefunden:

[1]) Vgl. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Enc. d. matth. Wiss. Comm. Leiden, Suppl. 23.

Tabelle 9.

Mischung V. 74·05 % *N.*	$T = 83{\cdot}54°$	$B = -0{\cdot}0100$
	78·62	−0·0113
	73·78	−0·0118
Mischung VI. 52·8 % *N.*	$T = 85{\cdot}93$	0·0096
	80·89	0·0103
	76·22[5]	0·0108
Mischung VII. 24·3 % *N.*	$T = 90{\cdot}11$	0·0100
	85·36	0·0107
	80·53	0·0122

Nun sind leider für Argon bei so niedrigen Temperaturen noch keine Bestimmungen erfolgt. Für Stickstoff konnten wir jedoch die Messungen von Bestelmeyer und Valentiner[1]) benutzen. Hieraus lässt sich ableiten $T = 81{\cdot}4°$, $B = -0{\cdot}116$, was die Grössenordnung betrifft in guter Übereinstimmung mit unseren Werten.

Zum Schlusse ermöglicht uns die Zustandsgleichung noch das Grenzvolumen an der Gasseite zu berechnen. Diese Berechnung haben wir aber unterlassen müssen. Tabelle 8 enthält aber die Volumen des gesättigten Dampfes für die durch Experimente bestimmten Punkte.

VI. *Tx*- und *px*-Diagramme.

Aus den vorhergefundenen Daten können wir nun Temperaturzusammensetzungs- sowie Druckzusammensetzungs-Diagramme ableiten. Man bekommt dann die auf S. 545—546 in einer Tabelle zusammengestellten Werte, mit deren Hilfe einige $T-x$-Figuren (Fig. 16) und ein $p-x$-Diagramm für $T = 85{\cdot}11°$ (Fig. 17) gezeichnet sind.

Wie man sieht, ist der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen Flüssigkeits- und Dampfphase an der Stickstoffseite etwas geringer als an der Argonseite. Ein Blick auf die Figuren lehrt ausserdem, dass man bei Bereitung von *Ar* aus Gemischen, welche nur einige Prozente Argon enthalten (mittels Fraktionierung), dem Ziele nicht viel näher kommen wird durch Erhöhung des Druckes, wiewohl man bei einem technischen Apparat nicht die Vorteile einer besseren Kälteauswechselung bei höheren Drucken aus dem Auge verlieren darf.

Die Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase mit der der Flüssigkeitsphase genügt der Gleichung[2]):

$$\log r' = a + b \log r,$$

[1]) Bestelmeyer u. Valentiner, Ann. d. Phys. [4] **15**, 61 (1904).
[2]) Lehfeldt, Phil. Mag. [5] **40**, 397 (1895).

worin r' das Verhältnis der Komponenten in der Flüssigkeitsphase und r das Verhältnis der Komponenten in der Gasphase bedeutet.

Man sieht aus den auf S. 545—546 angegebenen Tabellen, dass die Werte für a und b in den verschiedenen $T-x$-Diagrammen sich mit dem Druck ändern. In jedem Diagramme selbst ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten sehr gut.

Die Erscheinung, dass die Flüssigkeitslinie in dem $p-x$-Diagramm besonders an der N-Seite) nur sehr wenig gekrümmt ist[1]), war auch schon bei einer Reihe vorläufiger Bestimmungen (hier nicht mitgeteilt) gefunden und trägt bei zur Bestätigung unserer Beobachtungen betreffs der Dampfspannungen von Stickstoff (IV Par. 2).

Aus dem $P-x$-Diagramm erhellt, dass, besonders an der Stickstoffseite, die Werte der Zusammensetzungen der Flüssigkeits- und der Dampfphase nicht sehr viel voneinander abweichen. Dies bewirkt, dass man den Eindruck bekommt, dass das Fraktionieren, besonders bei argonarmem Gemische, nicht sehr einfach ist.

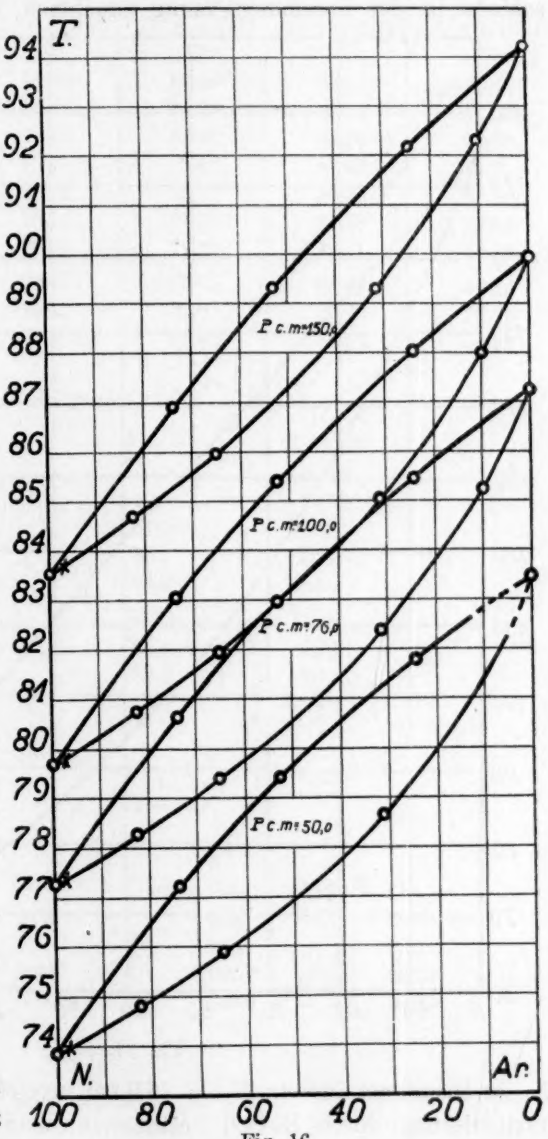


Fig. 16.

[1]) was auf ein einfaches Verhalten des Argons gegenüber Stickstoff hinweist.

Betrachtet man die Veränderung der Phasenzusammensetzungen mit dem Druck, so sieht man, dass bei geringem Druck die Unterschiede in der Zusammensetzung zunehmen, so dass, wenn man das

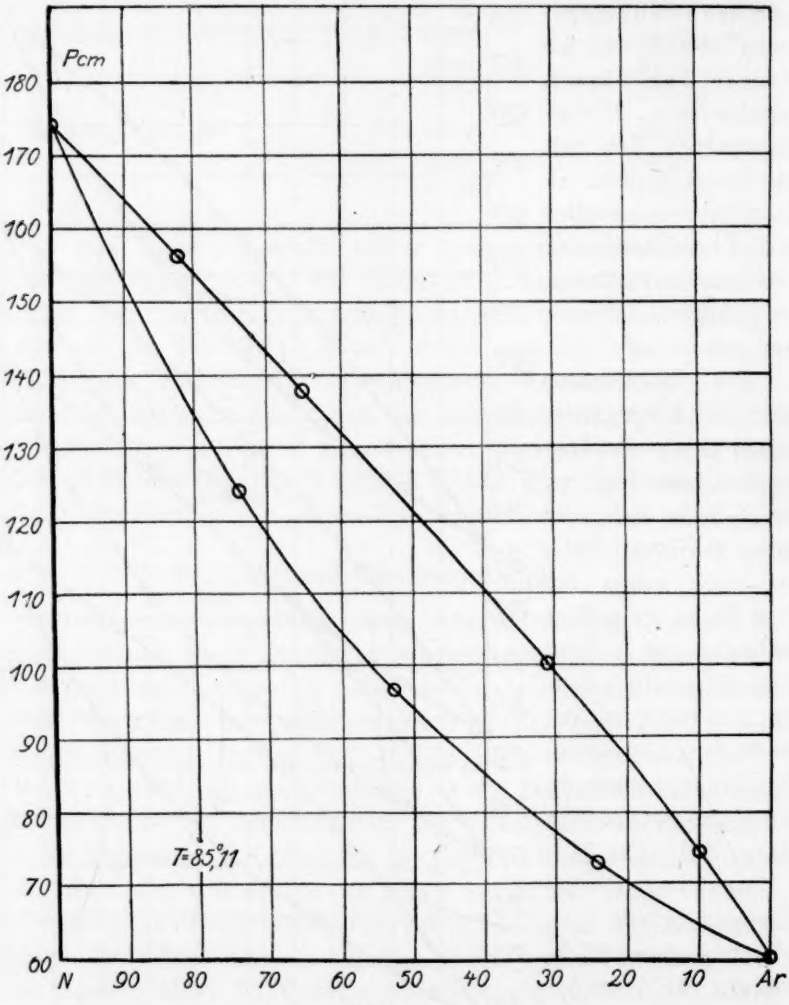


Fig. 17.

T—x-Diagramm für Ar-N bei 76·0 cm vergleicht mit dem für Luftfraktionierung durch Baly[1]) bestimmten, man ein nicht viel ungünstigeres Resultat erhält. Aus Vorstehendem folgt jedoch wohl, dass das Verarbeiten von argonarmen Gemischen immerhin Schwierigkeiten bieten wird.

[1]) Phil. Mag. **49**, 517 (1900).

Tabelle 10.

$T - x$-Diagramme.

	x % N	T ($p = 50{\cdot}0$ cm)	T ($p = 76{\cdot}0$ cm)	T ($p = 100{\cdot}0$ cm)	T ($p = 150{\cdot}0$ cm
End-	0·0	83·45°	87·26°	89·93°	94·18°
	10·0	81·42	85·25	87·98	92·32
Cond.	31·5	78·65	82·40	85·05[5]	89·29
	65·3	75·86	79·41	81·95	85·97
Punkten	82·6	74·82	78·30	80·76	84·70
	99	73·94	77·35	79·78	83·64
	100·0	73·87	77·28	79·71	83·57
Beginn-	24·3	81·79	85·46	88·04	92·15
Cond.	52·8	79·41	82·97	85·40	89·33
Punkten	74·0[5]	77·21[5]	80·66	83·08	86·93

$p - x$-Diagramm für $T = 85{\cdot}11°$.

	x % N	p in cm
End-	0·0	60·28
	10·0	74·75
Cond.	31·5	100·5
	65·3	137·9
Punkten	82·6	156·2
	100·0	174·3
Beginn-	24·3	73·18
Cond.	52·8	96·78
Punkten	74·0[5]	124·2

Tabelle 11.

$p = 50{\cdot}0$ cm.

$a = -0{\cdot}545$. $b = 1{\cdot}08$.

T	r^1	$r_{\text{ber.}}$	$r_{\text{Fig.}}$
76·00	1·74	5·36	5·37
78·00	0·605	2·01	2·01
80·00	0·247	0·879	0·869
82·00	0·0695	0·269	0·270

$p = 76{\cdot}0$ cm.

$a = -0{\cdot}496$. $b = 1{\cdot}06$.

T	r^1	$r_{\text{ber.}}$	$r_{\text{Fig.}}$
80·00	1·34	3·87	3·85
82·00	0·534	1·64	1·65
84·00	0·227	0·725	0·718
86·00	0·0593	0·205	0·206

$p = 100{\cdot}0$ cm.

$a = -0{\cdot}451^5$. $b = 1{\cdot}04$.

T	r^1	$r_{ber.}$	$r_{Fig.}$
82·00	1·825	4·82	4·81
84·00	$0{\cdot}706^5$	1·94	1·93
86·00	$0{\cdot}305^5$	0·869	$0{\cdot}872^5$
88·00	$0{\cdot}108^5$	0·323	$0{\cdot}324^5$

$p = 150{\cdot}0$ cm.

$a = -0{\cdot}396^5$. $b = 1{\cdot}03^5$.

T	r^1	$r_{ber.}$	$r_{Fig.}$
86·00	1·85	4·32	4·32
88·00	0·750	1·83	1·84
90·00	0·346	0·866	0·866
92·00	0·134	0·348	0·348

$T = 85{\cdot}11$.

$a = -0{\cdot}466$. $b = 1{\cdot}11$.

p	r'	$r_{ber.}$	$r_{Fig.}$
80·0 cm	0·164	0·516	0·513
100·0	0·446	1·27	$1{\cdot}26^5$
120·0	0·942	2·49	2·49
140·0	$2{\cdot}067^5$	5·06	5·06

VII. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die uns instand setzte, die Zusammensetzung von *ArN*-Mischungen auf 0·1 % oder noch genauer zu bestimmen.

2. Zwischen den Resultaten der Baroskopbestimmungen und denen, die wir durch die unter 1. angedeutete Methode erhielten, wurde ein systematischer Unterschied gefunden, wodurch wir, unabhängig von Schultze (loc. cit.) auf die Idee kamen, dass das bis jetzt angegebene Atomgewicht von Argon nicht ganz genau sei. Da genannter systematischer Unterschied verschwindet bei Annahme des durch Schultze gefundenen Wertes, wird der letzte dadurch sehr wahrscheinlich gemacht. Eine vorläufige Bestimmung ergab auch einen Wert, der gut übereinstimmt mit dem von Schultze.

3. Neue Dampfspannungsbestimmungen von Sauerstoff, Argon und Stickstoff werden mitgeteilt, und kritisch mit denen anderer Forscher verglichen. Der Tripelpunkt von Argon wurde genauer festgestellt.

4. Die Endkondensationspunkte der *Ar-N*-Gemische konnten be-

stimmt werden mit einer Genauigkeit, die mit 0·02° in der Temperatur übereinstimmt.

5. Bei den Anfangskondensationspunkten ist die Genauigkeit ungefähr dieselbe. Die Grenzvolumen an der Gasseite wurden ebenfalls bestimmt.

6. Die Wahrnehmungen an den Gemischen wurden an der Zustandsgleichung in der Form $\frac{pv}{760} = RT\left(1 + \frac{B}{v}\right)$ kontrolliert. Es zeigte sich, dass die Genauigkeit von $\frac{pv}{760}$ ungefähr 0·1 % betrug.

7. In dem untersuchten Temperaturgebiet lässt sich für die Gemische $\log p$ linear in $\frac{1}{T}$ vorstellen, sowohl für die Anfangs-, als auch für die Endkondensationspunkte.

8. Die px- und Tx-Diagramme wurden festgestellt. Sie genügen, was die Zusammensetzung von Gas- (r) und Flüssigkeitsphase (r') betrifft, der Formel $\log r' = a + b \log r$ (a und b sind Konstanten).

9. Aus der Form der Diagramme werden Schlüsse gezogen im Verband mit einer eventuellen fraktionierten Destillation von Ar-N-Gemischen.

Es ist uns ein Vergnügen, auch an dieser Stelle Herrn G. L. F. Philips unseren aufrichtigen Dank auszusprechen für die uns von ihm zu teil gewordene Unterstützung, die uns die Vornahme obiger Untersuchungen möglich gemacht hat.

Auch wünschen wir den Herren W. Koopman und J. C. Scharp de Visser, welche uns bei der Vornahme der Messungen und Berechnungen treu geholfen haben, bestens zu danken.

Eindhoven, Physikalisches und Chemisches Laboratorium der N.V. Philips Gloeilampenfabriken.

Über die Umwandlungen von Na_2SO_4.

Vorläufige Mitteilung.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 2. 16.)

I. Einiges über die Versuchsmethode und über die früheren Mitteilungen.

Die mit Erfolg[1]) zur Bestimmung von Umwandlungen benutzte Versuchsmethode besteht darin, die Veränderung des Druckes zu messen, denen ein unter Druck befindlicher Stoff bei Temperaturveränderungen unterworfen ist, wobei sich bei Umwandlungen Unstetigkeiten zeigen. Dabei handelt es sich nicht, wie ausdrücklich betont wurde[2]), um allseitigen Druck. Die angegebenen Druck-Temperatur-Kurven sind daher auch nicht die mit früheren Methoden festgestellten sogenannten PT-Kurven. Die Veränderungen des Druckes mit der Temperatur sind hervorgerufen durch das Zusammenwirken oder den Widerstreit der durch die Temperaturveränderung hervorgerufenen Längenänderung des zu untersuchenden Stoffes und seiner durch den Druck veranlassten Kompression. Es ist:

$$\Delta l = a\Delta t - K\Delta P, \qquad (1)$$

die Längenänderung gleich der Differenz aus der durch die Temperatur veranlassten Ausdehnung ($a\Delta t$) und der durch die Druckänderung veranlassten (linearen) Kompression ($K\Delta p$). Die benutzte Presse bedingt nun aber, dass infolge Wechselwirkung mit dem Pendelmanometer die Druckänderung direkt von der Längenänderung abhängig ist und zwar in folgender Art: Macht der Zeiger des Pendelmanometers eine volle Umdrehung, so bewegt sich der kleine Druckkolben desselben, der den Druck von der Presse überträgt um etwa 16 mm. Die Fläche des kleinen Druckkolbens des Pendelmanometers verhält sich zu der des grossen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 257, 280, 296, 313 (1915).

[2]) Loc. cit. S. 295.

der Presse etwa wie 1:240, eine volle Umdrehung des Zeigers des Pendelmanometers bewirkt daher eine Bewegung von $\frac{16}{240} = 0{\cdot}67$ mm des Druckkolbens der Presse. Wird das Laufgewicht des Pendelmanometers auf 5000 kg Gesamtdruck, wie bei den meisten Versuchen, eingestellt, so veranlasst 1 kg eine Bewegung von $f = 0{\cdot}000\,13$ mm und es ist allgemein:

$$\Delta l = f \Delta P. \tag{2}$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\Delta P = \frac{a}{K+f} \Delta t. \tag{3}$$

Bei den Versuchen wurde die Änderung des Druckes mit der Temperatur beobachtet. Es liesse sich also der Ausdruck $\frac{a}{K+f}$ bestimmen, bei bekanntem Ausdehnungskoeffizienten also der Kompressibilitätskoeffizient und umgekehrt. Bis jetzt wurde aus verschiedenen Gründen von weiteren Berechnungen abgesehen und nur qualitativ die vorhandenen Umwandlungen festgestellt. Es treten nämlich bei der Beobachtung für exakte Messungen mehrere störende Einflüsse hinzu. Zunächst ist es natürlich unvermeidlich, dass der Stempel und die Druckunterlage mit erwärmt werden. Dadurch wird die beobachtete Druckveränderung, die der zu untersuchende Stoff erleidet, überlagert von der des Stempels und der Unterlage. Der zweite störende Einfluss ist die Reibung, die oft erhebliche Werte annimmt. Besitzt der Druckzylinder einen geringeren Ausdehnungskoeffizient wie der zu untersuchende Stoff, so presst sich dieser naturgemäss beim Erwärmen fest an die Wandungen an. Diese Reibung kann die Ausdehnung und damit den beobachteten Druck erheblich beeinflussen.

Es ist deshalb klar, dass die früher angegebenen Untersuchungen noch verbessert und in mancher Hinsicht weitergeführt werden können, wie dieses bereits auf S. 313 betont wurde. Sie mussten auch, wie bemerkt, wegen der geringen Mittel und aus Mangel an jeglicher Hilfe, einstweilen beschränkt werden. Besonders die Untersuchungen an den Metallen sind daher zum Teil mehr qualitativer Natur.

Auch die verwendete hydraulische Presse veranlasst unerwünschte Ungenauigkeiten (S. 264). Mit ihr ist es wegen des unvermeidlichen Druckverlustes nicht möglich, Dauerversuche zu machen. Für die genaue Festlegung der unären Umwandlungstemperaturen sind diese aber unerlässlich. Spätere Versuche sollen daher mit einer Presse ge-

macht werden, deren Druck durch Gewichte und Hebelübertragung erzeugt wird. Ebenso soll die Temperaturmessung verbessert werden.

Zur Erklärung der Umwandlungserscheinungen wurde die Theorie von Smits herangezogen. Es geschah dieses nicht in der Absicht, durch meine Versuche diese Theorie zu stützen, sondern einfach deshalb, weil diese Theorie als die Theorie der Allotropie zu gelten hat. In dieser Hinsicht lässt sich noch folgendes den früheren Versuchen hinzufügen:

Auf S. 281 wurde auseinandergesetzt, wie bei den Umwandlungstemperaturen eine sprunghafte Änderung der Eigenschaft, also hier des beobachteten Druckes, auftreten muss. Trotzdem wurde, besonders bei den untersuchten Metallen, nur aus einer Richtungsänderung auf das Vorhandensein einer Umwandlung geschlossen, obwohl sich theoretisch, wenn nicht eine sprunghafte Änderung, so doch mindestens zwei Richtungsänderungen zeigen müssten. Nun zeigen aber die Versuche am Kupfer (S. 331), besonders aber am KNO_3 (S. 293 und 294), dass tatsächlich bei der Umwandlungstemperatur, durch Veränderung der Versuchsbedingungen, insbesondere des Anfangsdruckes und der Erhitzungsgeschwindigkeit, bei der benutzten Versuchsmethode auch nur Richtungsänderungen der Druck-Temperaturkurven auftreten können. Da die von mir gefundene eine neue Umwandlung von KNO_3 neuerdings von Bridgman bestätigt wurde[1]), so muss, wie fremd es auch scheint, die ausgesprochene Ansicht richtig sein. Eine Umwandlung braucht sich nicht immer durch eine zweimalige, sondern kann sich auch durch eine nur einmalige Richtungsänderung der Drucklinie äussern. Hat die Richtungsänderung nicht noch eine andere Ursache, so muss die vorhandene Modifikationsänderung sich bei langsamem Arbeiten durch einen Sprung in den beobachteten Temperatur-Druck-Kurven äussern. Da die benutzte Presse langsames Arbeiten nicht zulässt, musste stets rasch gearbeitet werden. Wenn die Richtungsänderungen wirklich, wie angenommen, Modifikationsänderungen anzeigen, so ist es wahrscheinlich, dass in den Kurven ein kleiner Sprung verborgen ist. Dabei ist noch zu beachten, dass nach der bis jetzt benutzten Methode die gefundenen Linien nicht Druck-Temperatur, sondern Druck-Zeit-Linien sind und dass deshalb wohl nur ausserhalb des Umwandlungsgebietes die Temperatur des Thermoelementes und des Metalles dieselbe gewesen ist. Im Umwandlungsintervall des Metalles aber hinkt beim Erwärmen die Temperatur des Metalles nach. Dadurch ist es möglich, dass, während die Druck-Temperatur-Linie z. B. die Gestalt von $abcd$ hat (Fig. 1), die Druck-

[1]) Bridgman, Proc. Amer. Acad. Oktober 1915. S. 514.

Zeit-Linie eine Gestalt bekommt, wie es die Linie $a\,b\,c'\,d$ angibt. Der Sprung wird also um so mehr verborgen bleiben, je schneller die Erwärmung erfolgt. Die wirkliche Lage des Umwandlungspunktes wird dadurch natürlich ein wenig unsicher. Deshalb muss dieselbe bei sehr langsamer Temperaturänderung untersucht werden. Die Abkühlungskurven zeigen ein ähnliches Verhalten.

Bei der langsamen Versuchsmethode wird sich an den Kurven auch feststellen lassen, ob sich das innere Gleichgewicht in der Nähe der Umwandlungstemperatur ziemlich stark mit der Temperatur verschiebt (vgl. Fig. 15 und 16 S. 281 und 282).

Ausser dem früher angegebenen Typus, der durch Fig. 2 noch einmal dargestellt ist, kann es auch noch einen anderen geben, wie ihn

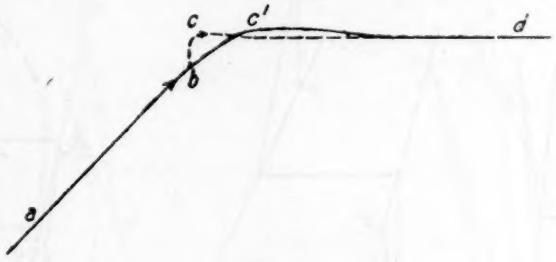


Fig. 1.

Fig. 3 angibt. Der Typus II scheint in den Metallen Antimon und Blei vorzuliegen. Auf die Verschiedenheit gegenüber den anderen Metallen wurde schon kurz hingewiesen (S. 336) und auch die Erklärung in einem anderen Typus des pseudobinären Systemes gesucht. Da dieses Verhalten eine sichere Bestätigung der Theorie von Smits sein würde, soll hierauf noch etwas näher eingegangen werden.

Bei meinen bisherigen Versuchen wurde in bezug auf die Umwandlung stets rasch erwärmt und abgekühlt. Hieraus folgt, dass beim Typus I, wie Fig. 2 zeigt, die Umwandlung beim Erwärmen bei höherer und beim Abkühlen bei niederer Temperatur auftritt (Linie $a\,p$ und $b\,q$). Diese Erscheinung ist aber nicht notwendig eine Bestätigung der Theorie von Smits, weil dieses Verhalten auch bei einer physikalischen Hemmung der Umwandlungserscheinung beobachtet wurde.

Schliesst sich der Stoff aber dem Typus II an, so liegt die Sache wesentlich anders. Dann findet man bei rascher Erhitzung die Umwandlung bei einer tieferen und bei rascher Abkühlung bei einer höheren Temperatur (Linien $a\,p$ und $b\,q$ der Fig. 3). Diese Erscheinung lässt sich nur mittels der Theorie von Smits erklären. Dieses inter-

essante Verhalten zeigen die Metalle Sb und Pb. Ob auch noch andere der untersuchten Metalle zu demselben Typus gehören, kann erst bei fortgesetztem Studium mit Bestimmtheit bewiesen werden.

Die Umwandlungstemperaturen sind natürlich nicht immer genau anzugeben. Betrachtet man z. B. die Resultate am Sb, so ist beim Erwärmen das Umwandlungsintervall 108—133°, bei der Abkühlung 142 bis 134° gefunden. Es ist wohl richtiger, für das letztere Intervall 142 bis 126° zu setzen, wie eine genaue Betrachtung der Abkühlungslinie (S. 338) zeigt. Den unären Umwandlungspunkt hat man dann bei 130° zu suchen. Zwischen den beobachteten Umwandlungsintervallen liegt dann die unäre Umwandlungstemperatur.

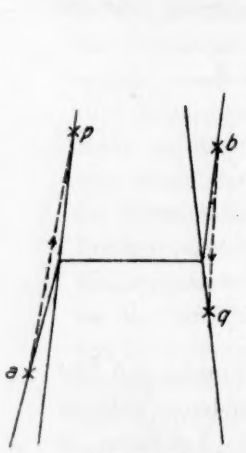


Fig. 2.

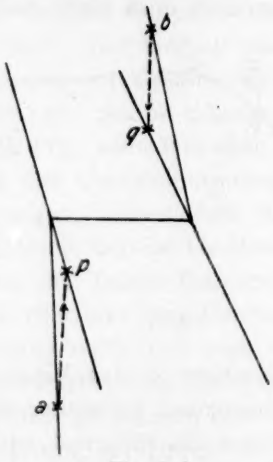


Fig. 3.

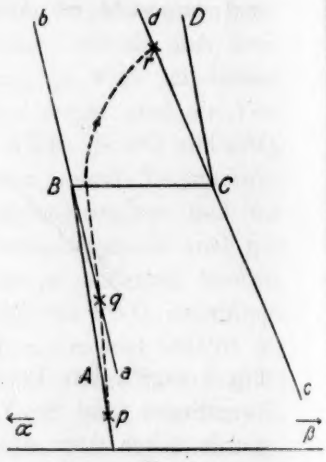


Fig. 4.

Mit Hilfe der Figuren 4 und 5 lässt sich beweisen, dass, wenn der Anfangs- und Endpunkt der Erwärmung den unären Umwandlungspunkt einschliesst, es auch der Anfangs- und Endpunkt der Abkühlung tun muss. Die Linien AB und CD geben das innerliche Gleichgewicht als Funktion der Temperatur an. Geht man von dem Punkt p aus und erhitzt man so rasch, dass das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, dann wird bei q das Entmischungsgebiet des Pseudosystems erreicht und die zweite Mischkristallphase tritt auf. Während dieser Abscheidung steigt die Temperatur langsamer, und solange die Temperatur noch unterhalb des unären Umwandlungspunktes BC liegt, findet die Transformation $\beta \rightarrow \alpha$ statt. Oberhalb dieser Temperatur findet dagegen die Reaktion $\alpha \rightarrow \beta$ statt. Die Zusammensetzung bewegt sich also im allgemeinen einer Linie qr entlang, so dass in r das homogene Mischkristallgebiet wieder erreicht ist und die erste Modi-

fikation sich total in die zweite umgewandelt hat. Bei der Abkühlung vollzieht sich ein Prozess, welcher durch Fig. 5 veranschaulicht wird. Es geht also hieraus hervor, dass der beobachtete Anfangs- und Endpunkt der Umwandlung im allgemeinen an beiden Seiten des unären Umwandlungspunktes gelegen ist. Es lässt sich allerdings auch der Fall konstruieren, dass Anfangs- und Endpunkt an derselben Seite liegen. Dieses ist in Fig. 6 dargestellt. Hier kann bei extrem rascher Erhitzung oder Abkühlung, anfangend bei einer Temperatur, welche noch sehr weit von der Umwandlungstemperatur entfernt ist, die Umwandlung beginnen. Dieser Fall wird selten sein.

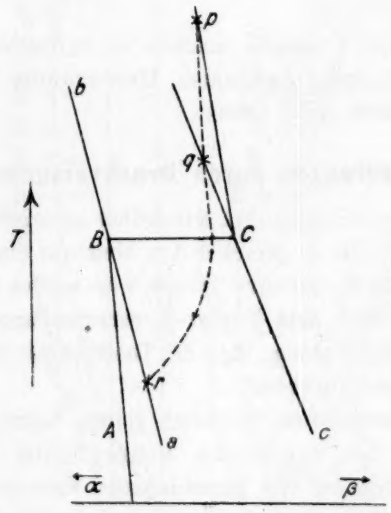


Fig. 5.

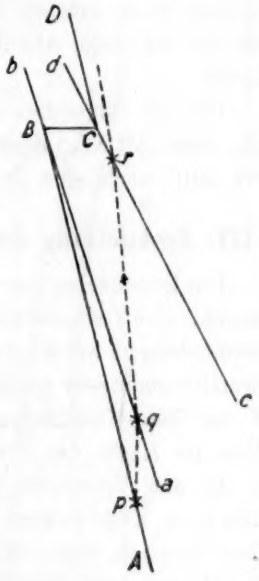


Fig. 6.

II. Bisherige Ansichten über die Modifikationen des Natriumsulfats.

Von den meisten Forschern, die die Umwandlungen des Na_2SO_4 untersucht haben, wird angegeben, dass dieses nur in zwei Formen auftritt: rhombisch als Themardit bei niedrigerer Temperatur und hexagonal bei höherer. Die Umwandlungstemperatur wird verschieden angegeben zwischen 200 und 253°. Durch thermische Untersuchung der Abkühlungskurven des Na_2SO_4 wurde von Hüttner und Tammann[1]),

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 215 (1905).

von Kurnakow und Zemczuzny[1]), von Nacken[2]) und von Boeke[3]) nur eine Umwandlung gefunden. Die Temperatur der Umwandlung lag bei 235, 253, 234 und 239°.

Durch optische Untersuchungen glaubt Wyrouboff[4]) mindestens vier Formen des Na_2SO_4 nachgewiesen zu haben: eine rhombische (Thenardit) und eine wahrscheinlich monokline Form, stabil unterhalb 200°, eine rhombische dem rhombischen K_2SO_4 analoge Form zwischen 200 und 500°, sowie eine hexagonale dem hexagonalen K_2SO_4 isomorphe Form oberhalb 500°. Boeke fand durch optische Untersuchung ebenso wie Nacken nur eine Umwandlung. Beachtenswert ist, dass es Nacken nicht gelang, den bei etwa 230° umgewandelten Dünnschliff von Na_2SO_4 beim Abkühlen wieder in die rhombische Form zurückzuführen.

Die im folgenden angegebenen Versuche machen es wahrscheinlich, dass Na_2SO_4 ausser der allgemein bekannten Umwandlung bei etwa 240° noch eine zweite bei etwa 385° besitzt.

III. Feststellung der Umwandlungen durch Druckversuche.

Die Druckversuche wurden in ähnlicher Art, wie früher angegeben, gemacht. Die Temperaturmessung wurde in gleicher Art, aber mit einem Thermoelement aus Gold-Konstantan ausgeführt. Dieses war vorher mit Normalthermometer geeicht. Gegenüber dem Kupfer-Konstantanelement hat das Gold-Konstantanelement den Vorzug, dass die Thermokraft desselben im Laufe der Zeit sich nicht verändert.

Zu den Versuchen wurde wasserfreies, chemisch reines Natriumsulfat (von Kahlbaum) benutzt. Die angewandte Menge betrug bei jedem Versuch über 50 g. Es wurde bei den verschiedenen Versuchen mit höherem und geringerem Druck gearbeitet, ebenso wurde die Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit verändert.

In Fig. 7 und den Tabellen 1 bis 5 sind die Resultate der Erwärmungsversuche wiedergegeben. Der Versuch E_1 zeigt zwischen 85 und 165° ein gleichmässiges Ansteigen des Druckes, dann wird der Druckanstieg geringer und geht in einen Druckabfall über. Von 290° an bis zu der letzten bei diesem Versuch beobachteten Temperatur ist der Druckabfall innerhalb der Versuchsfehler wieder vollständig geradlinig. Dieses unstetige Verhalten des Druckes ist zwischen 165 und

[1]) Journ. d. l. Soc. phys.-chim. russe **37**, 230 (1905).
[2]) Neues Jahrb. f. Miner. 1907, Beil. Bd. XXIV. 55.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 358 (1906).
[4]) Bull. Soc. min. **14**, 233—283 (1891).

290° naturgemäss auf die bekannte Umwandlung zurückzuführen. Die eingezeichnete Linie, die nicht durch die beobachteten Punkte geht,

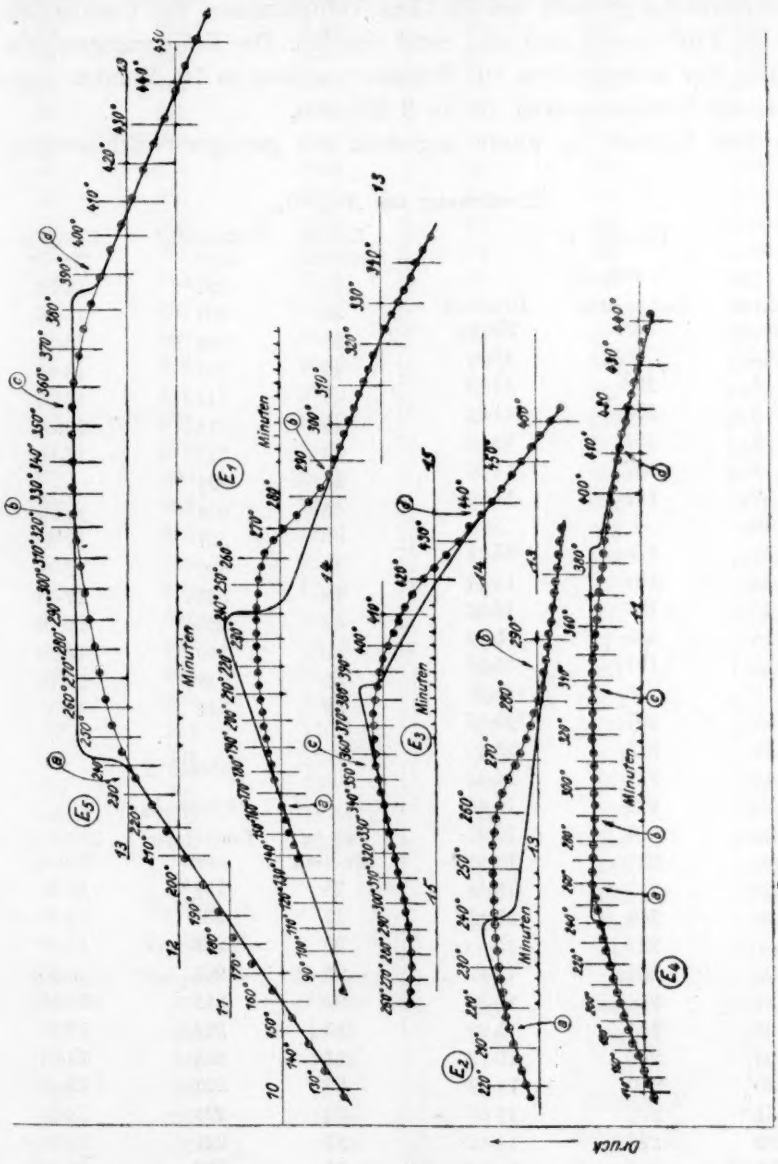


Fig. 7.

zeigt im Sinne der vorherigen Erörterungen den Verlauf, der sich voraussichtlich bei besonders langsamem Erwärmen ergeben wird. Da noch kein anderer Druckapparat zur Verfügung stand, der bei Be-

nutzung der Hebelpresse notwendig ist, wurden die Versuche noch mit der hydraulischen Presse ausgeführt. Deshalb konnten auch keine Dauerversuche gemacht werden. Das Vorhandensein der Umwandlung bei ca. 240° äussert sich also recht deutlich. Die Erhitzungsgeschwindigkeit war anfangs etwa 10° Temperaturanstieg in $1^1/_2$ Minuten gegen Ende des Versuches etwa 10° in 3 Minuten.

Der Versuch E_2 wurde angestellt mit geringerer Erhitzungsge-

Erwärmung von Na_2SO_4.

Tabelle 1.

Versuch E_1.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg
55	85°	13·8
5	138	14·67
6	144	14·75
7	151	14·83
8	157	14·91
9	164	14·99
10	—	—
11	176	15·11
12	183	15·17
13	187	15·21
14	183	15·25
15	197	15·30
16	203	15·33
17	207	15·37
18	213	15·40
19	217	15·42
20	222	15·44
21	227	15·45
22	232	15·45
23	237	15·44
24	242	15·42
25	247	15·40
26	251	15·39
27	256	15·36
28	261	15·28
29	266	15·12
30	270	14·92
31	274	14·66
32	278	14·42
33	283	14·20
34	287	14·04
35	290	13·93
36	293	13·83
37	297°	13·73
38	301	13·64
39	304	13·55
40	307	13·45
41	311	13·36
42	314	13·28
43	317	13·18
44	321	—
45	324	12·93
46	327	12·80
47	330	12·69
48	333	12·55
49	336	12·42
50	340	12·30
51	343	12·16
52	346	12·01

Tabelle 2.

Versuch E_2.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg
18	197°	13·21
19	200	13·30
20	203	13·37
21	207	13·45
22	211	13·52
23	214	13·58
24	217	13·64
25	221	13·69
26	224	13·72
27	227	13·76
28	230	13·79
29	233	13·81
30	236	13·83
31	239	13·85

Erwärmung von Na_2SO_4.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg
32	242°	13·87
33	244	13·87
34	247	13·87
35	249	13·87
36	252	13·87
37	254	13·87
38	257	13·85
39	259	13·82
40	262	13·77
41	265	13·69
42	267	13·57
43	269	13·43
44	272	13·32
45	274	13·22
46	276	13·13
47	278	13·06
48	280	12·99
49	282	12·92
50	284	12·87
51	286	12·82
52	288	12·79
53	291	12·76
54	293	12·72
55	295	12·69
56	297	12·67
57	299	12·63
58	301	12·60
59	303	12·57
60	305	12·53
61	307	12·50

Tabelle 3.

Versuch E_3.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg
19	255°	15·55
20	260	15·52
21	265	15·50
22	271	15·50
23	276	15·50
24	281	15·52
25	286	15·55
26	291	15·60
27	297	15·63
28	302°	15·69
29	308	15·74
30	313	15·79
31	318	15·84
32	323	15·90
33	328	15·95
34	333	16·00
35	338	16·05
36	343	16·10
37	349	16·14
38	354	16·16
39	359	16·19
40	364	16·20
41	369	16·19
42	374	16·17
43	379	16·12
44	384	16·08
45	388	16·00
46	392	15·90
47	397	15·80
48	402	15·70
49	407	15·56
50	412	15·42
51	417	15·22
52	422	15·00
53	427	15·74
54	431	15·50
55	435	15·27
56	439	15·07
57	444	15·87
58	448	15·66
59	452	15·45
60	457	15·27
61	461	13·08
62	465	12·89
63	469	12·70
64	473	12·51

Tabelle 4.

Versuch E_4.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg
2	135°	10·83
3	144	10·92

Erwärmung von Na_2SO_4.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg
4	154°	10·99	49	404°	11·43
5	163	11·11	50	407	11·39
6	173	11·21	51	411	11·35
7	182	11·30	52	414	11·30
8	191	11·38	53	417	11·24
9	199	11·45	54	420	11·20
10	207	11·51	55	423	11·13
11	213	11·58	56	426	11·08
12	218	11·65	57	429	11·00
13	226	11·71	58	433	10·93
14	233	11·77	59	435	10·87
15	239	11·80	60	438	10·80
16	246	11·86	61	441	10·72
17	253	11·91			
18	259	11·95			
19	265	11·94			
20	270	11·93			
21	277	11·91			
22	283	11·90			
23	288	11·90			
24	294	11·90			
25	298	11·91			
26	304	11·91			
27	308	11·91			
28	313	11·92			
29	317	11·93			
30	323	11·93			
31	327	11·92			
32	333	11·92			
33	337	11·92			
34	343	11·91			
35	347	11·90			
36	353	11·89			
37	357	11·86			
38	362	11·83			
39	366	11·80			
40	370	11·78			
41	374	11·75			
42	378	11·71			
43	382	11·68			
44	387	11·63			
45	392	11·59			
46	394	11·56			
47	397	11·52			
48	401	11·48			

Tabelle 5.

Versuch E_5.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 100 kg
59	127°	8·80
60	137	9·15
1	146	9·48
2	155	9·80
3	164	10·18
4	173	10·59
5	182	10·92
6	191	11·22
7	200	11·50
8	209	11·86
9	218	12·23
10	227	12·52
1/2	231	12·65
11	235	12·80
1/2	240	12·94
12	245	13·08
13	254	13·28
14	263	13·40
15	272	13·51
16	281	13·61
17	290	13·71
18	298	13·80
19	307	13·89
20	316	13·95
21	324	14·00
22	332	14·03

Erwärmung von Na_2SO_4.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 100 kg	Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 100 kg
23	340°	14·04	32	404°	13·07
24	347	14·04	33	412	12·83
25	355	14·03	34	418	12·60
26	362	13·98	35	426	12·40
27	367	13·90	36	432	12·20
28	375	13·80	37	438	12·00
29	382	13·65	38	444	11·80
30	388	13·47	39	451	11·59
31	396	13·28	40	457	11·40

schwindigkeit und unter fast gleichem Druck. Anfangs stieg die Temperatur in etwa 3 Minuten um 10°, nachher in etwa 5 Minuten. Der Verlauf der Druckkurve ist ein ganz ähnlicher. Die Kurve des vermutlichen Verlaufs bei besonders langsamem Erwärmen ist wiederum eingezeichnet. Infolge der geringeren Erhitzungsgeschwindigkeit setzt die Änderung des Druckes etwas später ein (bei etwa 215°) und hört ein wenig früher auf.

Es wurde nun der Druckversuch auf höhere Temperatur ausgedehnt und zunächst festgestellt, dass der Apparat für sich bei den Druckversuchen eine kontinuierliche Kurve ergab. Zuerst wurde der Druckapparat 16 Stunden auf 245° erwärmt, um keine Störungen durch die erste Umwandlung zu bekommen. Alsdann wurde weiter geheizt. Die Resultate zeigt Fig. E_3 und die Tabelle 3. Man erkennt, dass der Kurvenverlauf ein ganz ähnlicher ist wie bei den Figuren E_1 und E_2. Bei etwa 355° wird der Druckanstieg geringer, es folgt ein Druckabfall und von 438° an ein geradliniger Verlauf der Druckkurve. Zu beachten ist, dass auch in diesem Falle der verlängerte gerade Teil der Druckkurve wieder unter einem Teil der Druckkurve bei niedrigerer Temperatur zu liegen kommt. Die nicht durch die beobachteten Punkte gehende Kurve soll wiederum den Verlauf angeben, der bei besonders langsamer Erhitzung zu erwarten ist, wenn bei 385° eine weitere Umwandlung stattfindet. Bei dem Versuche erwärmte sich der Apparat anfangs in etwa 2 Minuten um 10°, am Schluss in etwa 3 Minuten.

Die beiden folgenden Versuche E_4 und E_5 zeigen, wie sich die Umwandlungen bei stärkerem Erhitzen verwischen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug zu Anfang der Versuche etwa 10° in der Minute. Ausserdem war beim Versuch E_4 der Druck erheblich geringer. Die Druckeinheit war bei E_4 etwa 100 kg gegen 250 kg bei E_5 und den vorher angegebenen Versuchen. Die Versuche wurden über beide Um-

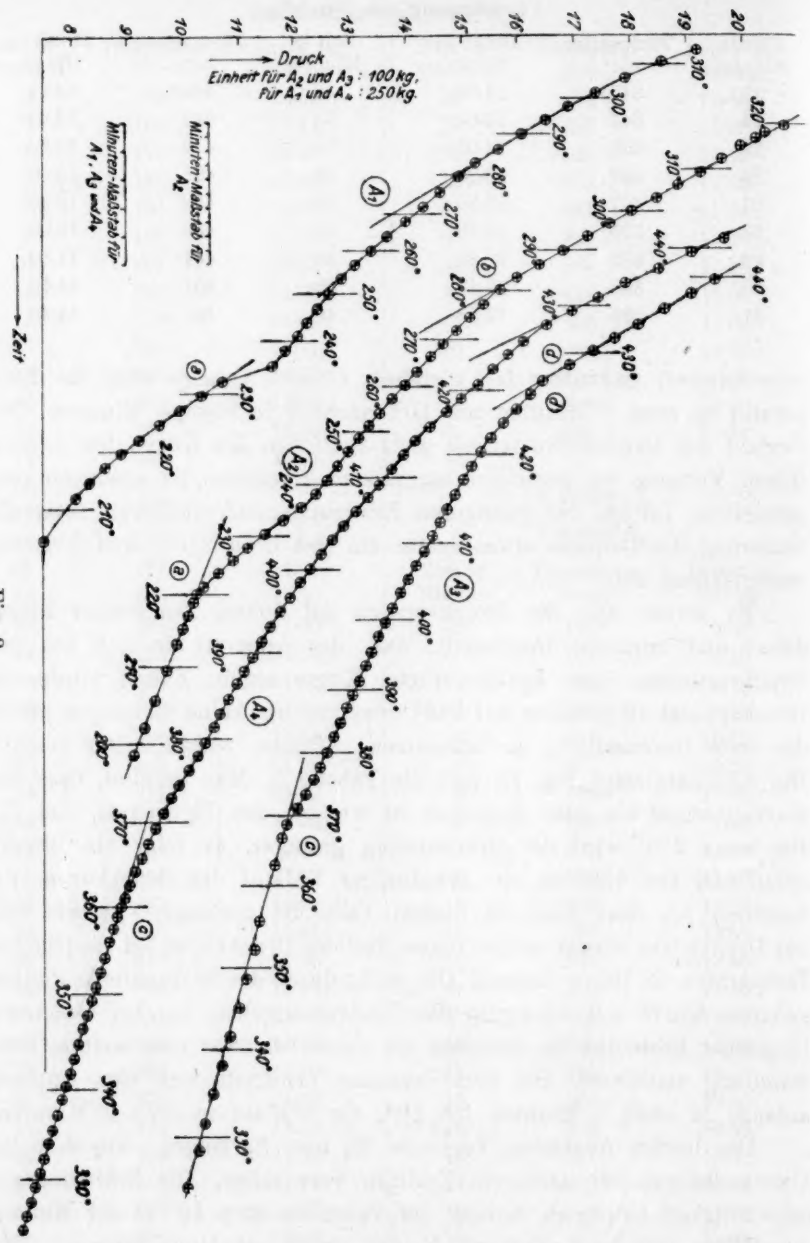


Fig. 8.

wandlungen ausgedehnt. Auch in diesem Falle liegen Anzeichen für eine Umwandlung vor, sie sind jedoch wenig deutlich.

Abkühlung von Na_2SO_4.

Tabelle 6.

Versuch A_1.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg
59	315°	19·4
½	311	18·6
60	306	17·93
½	302	17·40
1	298	16·92
½	294	16·50
2	290	16·05
½	286	15·65
3	283	15·25
½	279	14·97
4	276	14·64
½	272	14·33
5	268	14·04
½	264	13·65
6	260	13·34
½	256	13·10
7	253	12·83
½	250	12·60
8	247	12·39
½	244	12·21
9	241	12·02
½	238	11·83
10	235	11·58
½	232	10·76
11	229	10·30
½	227	9·92
12	225	9·53
½	222	9·18
13	219	8·85
½	217	8·57
14	215	8·27
½	212	8·00
16	202	7·45

Tabelle 7.

Versuch A_2.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 100 kg
34½	320°	20·53
35	318	20·19
½	316	19·94
36	315	19·73
37	313°	19·38
38	310	19·03
39	307	18·65
40	304	18·27
41	300	17·86
42	297	17·48
43	293	17·06
44	290	16·62
45	287	16·21
46	284	15·85
47	280	15·55
48	277	15·28
49	275	15·04
50	273	14·82
51	269	14·61
52	267	14·40
53	264	14·17
54	261	13·95
55	258	13·72
56	255	13·48
57	253	13·29
58	248	13·11
59	246	12·91
60	244	12·75
1	241	12·58
2	238	12·39
3	236	12·15
4	234	11·82
5	231	11·50
6	228	11·25
7	226	11·00
8	224	10·76
9	222	10·53
10	218	10·36
11	216	10·23
12	214	10·17
13	212	10·08
15	210	9·90
17	206	9·71
19	204	9·54
21	198	9·37

Die Abkühlung des Druckzylinders war mit den vorhandenen Mitteln nur soweit zu beeinflussen, dass der Ofen entweder beim Abkühlen den Druckzylinder umgab, oder vorher entfernt wurde. Wie zu erwarten, wurde die Umwandlung bei zu raschem Fallen der Temperatur undeutlicher. Ein Versuch, die bei höherer Temperatur vorhandene Umwandlung zu finden, nachdem der Heizofen entfernt war, ergab kein einwandfreies Resultat. Auch die niedere Umwandlung war undeutlicher, wenn durch Entfernung des Heizofens die Abkühlungsgeschwindigkeit vergrössert wurde. Dieses zeigen die Kurven A_1 und A_2 der Figur 8 und die Tabellen 6 und 7. Bei A_1 war der Ofen entfernt, bei A_2 nicht. Im ersten Fall fällt die Temperatur rascher als im zweiten. Allerdings war auch bei den Versuchen der Druck verschieden: Bei A_1 ist die Einheit der Druckskala 250 kg, bei A_2 nur 100 kg. Man erkennt in beiden Fällen die Unstetigkeit: bei A_1 etwa zwischen 280 und 233°, bei A_2 zwischen 280 und 220°. Für genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur ist die Abkühlungsgeschwindigkeit zu gross. Auch die höhere Umwandlungstemperatur wurde durch die Abkühlungskurve in gleicher Art angezeigt, wie dieses die Kurven A_3 und A_4 und die Tabellen 8 und 9 zeigen. Das Umwandlungsintervall liegt zwischen 427 und 368° bei A_3 und 430 und 360° bei A_4. Bei

Abkühlung von Na_2SO_4.

Tabelle 8.

Versuch A_3.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 100 kg
3½	440°	19·7
4	438	19·1
½	436	18·62
5	434	18·15
½	432	17·72
6	430	17·37
½	428	16·93
7	426	16·52
½	425	16·23
8	423	15·99
½	422	15·75
9	420	15·52
½	418	15·32
10	417	15·15
½	415	15·00
11	414	14·85
½	412	14·71
12	411	14·60
½	409	14·45
13	408	14·30
½	406	14·15
14	404	14·02
½	402	13·89
15	400	13·73
½	398	13·59
16	396	13·42
½	394	13·32
17	392	13·21
½	389	13·10
18	387	13·00
½	385	12·88
19	383	12·78
½	380	12·68
20	378	12·54
½	376	12·41
21	374°	12·28
22	372	12·01

Abkühlung von Na_2SO_4.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 100 kg
23	367	11·79
24	364	11·62
25	356	11·48
26	353	11·35
27	348	11·21
28	345	11·08
29	343	10·92
30	337	10·76
31	335	10·61
32	333	10·47
33	327	10·32
34	324	10·19

Tabelle 9.

Versuch A_3.

Zeit in Minuten	Temperatur korr.	Druck in 250 kg
46	440°	20·75
½	438	19·85
47	436	19·23
½	434	18·65
48	432	18·05
½	430	17·60
49	428	17·12
½	426	16·68
50	424	16·27
½	423	15·95
51	422	15·69
½	420	15·42
52	418	15·12
½	417	14·81
53	415	14·51
½	414	14·25
54	413	14·05
½	411	13·85
55	409	13·64
½	407	13·41
56	406	13·20
½	404	12·98
57	402	12·77
½	400	12·57
58	398	12·38
½	396	12·19
59	394	12·00
½	392	11·82
60	390	11·63
½	388	11·47
1	387	11·30
½	385	11·16
2	384	11·01
½	382	10·87
3	379	10·74
½	378	10·60
4	377	10·46
½	375	10·31
5	373	10·15
½	371	9·98
6	369	9·82
½	368	9·68
7	366	9·55
½	365	9·42
8	363	9·31
½	361	9·20
9	359	9·11
½	358	9·00
10	356	8·91
½	355	8·82
11	354	8·73
½	353	8·65
12	351	8·56
½	349	8·48
13	348	8·38
½	347	8·30
14	346	8·22
½	344	8·13
15	343	8·04
½	341	7·97
16	339	7·89
½	338	7·80
17	336	7·71
½	335	7·63
18	333	7·56
½	331	7·49
19	331	7·40
½	329	7·34
20	328	7·25
½	326	7·18
21	324	7·10

A_3 betrug der Druck erheblich weniger als bei A_4 — wieder 100 kg gegen 250 kg für die Druckeinheit. Das Umwandlungsintervall wird dadurch nicht beeinflusst.

Die Versuche machen das Vorhandensein einer neuen Umwandlung bei etwa 385° wahrscheinlich.

IV. Feststellung der Umwandlung durch Erwärmungs- und Abkühlungskurven.

Nachdem die Druckversuche eine neue Umwandlungstemperatur wahrscheinlich gemacht hatten, war es von Interesse zu untersuchen, ob nicht auch Erwärmungs- und Abkühlungskurven diese anzeigten.

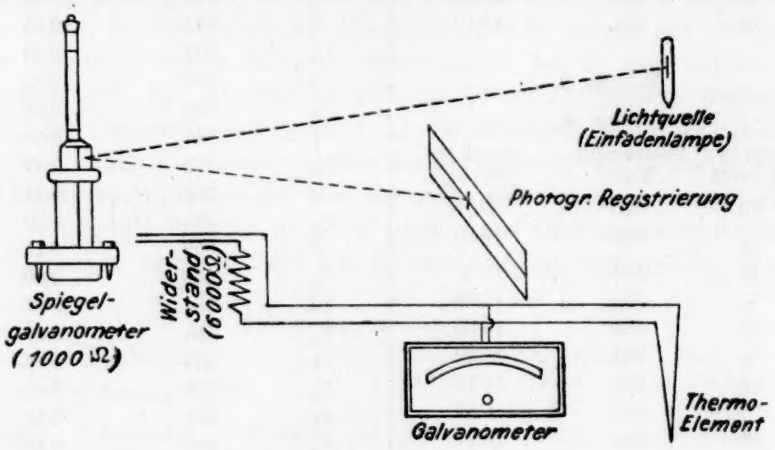


Fig. 9.

Bisher war eine solche nach dieser Methode nicht aufzufinden gewesen. Um frei von subjektiven Irrtümern zu sein, wurde zu den Versuchen die von mir konstruierte selbsttätig aufzeichnende Registriervorrichtung benutzt, die ich vor einiger Zeit beschrieben habe[1]). Die Schaltung war in diesem Falle, so wie es Fig. 9 angibt. Um eine möglichst grosse Genauigkeit in dem zu untersuchenden Temperaturintervall zu erzielen, wurde dem Spiegelgalvanometer (von 1000 Ohm Widerstand) nur 6000 Ohm vorgelegt. Ausserdem wurde der Nullpunkt der Skala durch Drehen des Galvanometerspiegels ausserhalb der selbsttätig aufgeschriebenen Temperaturen gelegt. Die Kurven sind in den Fig. 10, 12 und 14 wiedergegeben. Zu diesen gehören die Tabellen 10 und 11. Die Fig. 10 zeigt eine der beobachteten Abkühlungskurven. Die eingezeichneten

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie (1915) 439.

Abkühlung von Na_2SO_4.

Tabelle 10.

(Zu Fig. 10 und 11.)

Zeit in Minuten	Im Nebenschluss direkt beobachtete Temperatur (korr.)	Ausschlag auf der phot. Aufzeichnung in mm (Abstand von der Normallinie)	Differenz in mm
44	—	151·7	
			3·8
45	—	147·9	
			3·8
46	—	144·1	
			3·8
47	—	140·3	
			3·7
48	—	136·6	
			3·7
49	—	132·9	
			3·7
50	—	128·2	
			3·6
51	416°	124·6	
			3·6
52	412	121·0	
			3·5
53	407	117·5	
			3·5
54	—	114·0	
			3·4
55	—	110·6	
			3·4
56	—	107·2	
			3·3
57	—	103·9	
			3·2
58	—	100·7	
			2·9
59	—	97·8	
			2·7
60	—	95·1	
			2·5
1	—	92·6	
			2·3
2	—	90·3	
			2·4
3	—	87·9	
			2·5
4	—	85·4	
			2·7
5	—	82·7	
			2·8
6	357	79·9	
			2·8
7	354	77·1	
			2·7
8	340	74·4	
			2·6
9	—	71·8	
			2·5
10	—	69·3	
			2·3
11	—	67·0	
			2·2
12	—	64·8	
			2·2
13	—	62·6	

Zeit in Minuten	Im Nebenschluss direkt beobachtete Temperatur (korr.)	Ausschlag auf der phot. Aufzeichnung in mm (Abstand von der Normallinie)	Differenz in mm
14	—	60·4	
			2·2
15	—	58·2	
			2·2
16	—	56·0	
			2·2
17	—	53·8	
			2·2
18	—	51·6	
			2·2
19	—	49·4	
			2·1
20	—	47·3	
			2·1
21	—	45·2	
			2·1
22	—	43·1	
			2·1
23	—	41·0	
			2·1
24	—	38·9	
			2·1
25	—	36·8	
			2·0
26	—	34·8	
			2·0
27	—	32·8	
			2·0
28	—	30·8	
			2·0
29	—	28·8	
			2·0
30	—	26·8	
			2·0
31	—	24·8	
			2·0
32	—	22·8	
			2·0
33	288	20·8	
			1·9
34	286	18·9	
			1·9
35	284	17·0	
			1·9
36	—	15·1	
			1·9
37	—	13·2	
			1·9
38	—	11·3	
			—
47	254	—	
			—
48	252	—	
			—
49	249	—	
			—
25	197	—	
			—
26	195	—	
			—
27	193	—	

Temperaturen wurden mit Hilfe der zu bestimmten Zeiten im Nebenschluss beobachteten Temperaturen (vgl. Tabelle 10) aufgefunden. Korrigiert wurden sie durch den Schmelzpunkt chemisch reinen Zinks (von Kahlbaum) und durch den Siedepunkt von Wasser. Um möglichst langsame Abkühlung zu erzielen, wurde das Natriumsulfat (über 50 g)

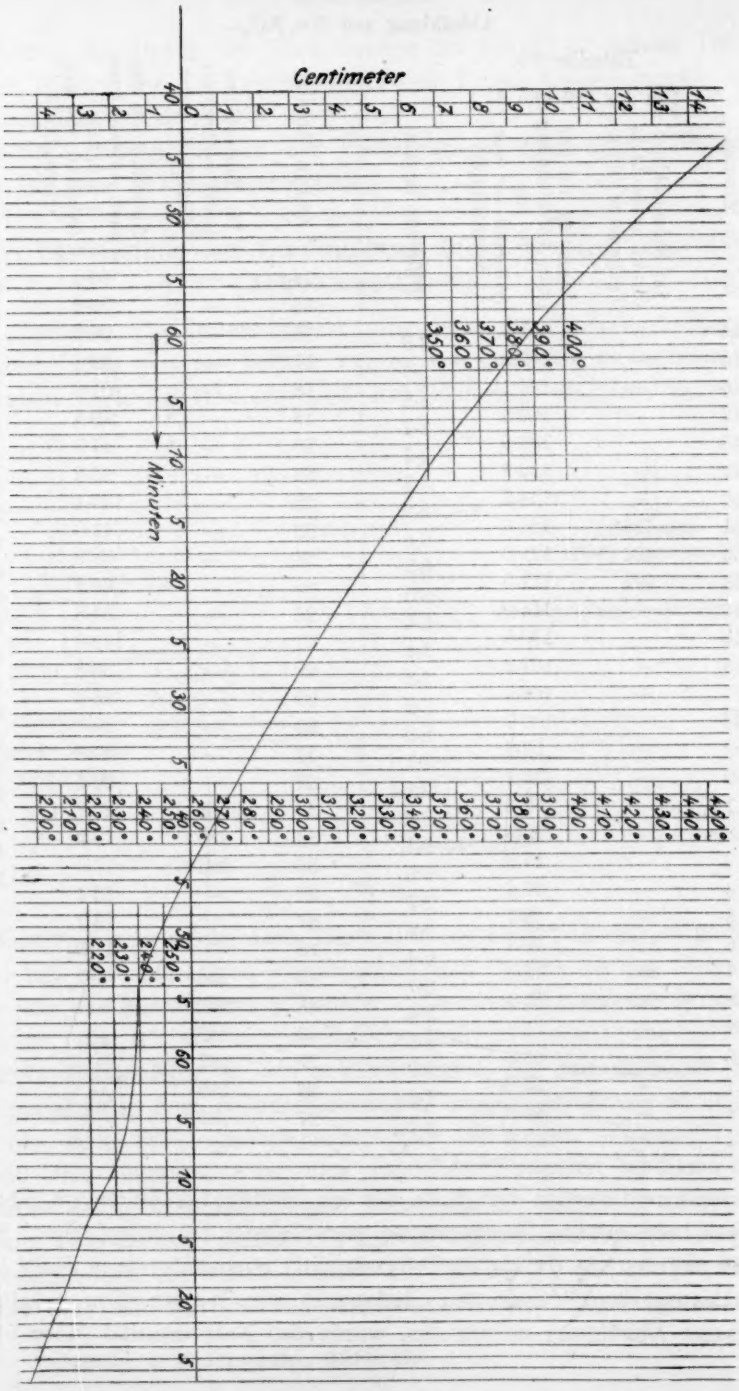


Fig. 10.

Erwärmung von Na_2SO_4.

Tabelle 11.

(Zu Fig. 12 und 13.)

Zeit in Minuten	Im Nebenschluss direkt beobachtete Temperatur (korr.)	Ausschlag auf der phot. Aufzeichnung in mm (Abstand von der Normallinie)	Differenz in mm	Zeit in Minuten	Im Nebenschluss direkt beobachtete Temperatur (korr.)	Ausschlag auf der phot. Aufzeichnung in mm (Abstand von der Normallinie)	Differenz in mm
				38	418	28·5	9·0
				39	432	38·0	9·5
12	100°	—	—	40	443	47·0	9·0
13	110	—	—	41	—	55·6	8·6
14	120	—	—	42	—	63·5	8·9
19	189	—	—	43	—	71·9	8·4
20	201	—	—	44	—	79·7	7·8
21	213	—	—	45	—	87·7	8·0
29	294	—	—	46	—	94·5	6·8
30	310	—	—	47	527	102·1	7·6
33	356	— 21·7	—	48	537	105·7	7·4
34	367	— 11·5	10·2	49	547	117·3	7·6
35	378	— 1·3	10·2	50	—	124·7	7·4
36	394	+ 9·2	10·5	51	—	132·1	7·4
37	407	19·5	10·3	52	—	139·3	7·2

in einem konischen Platintiegel in einem elektrischen Widerstandsofen geschmolzen. Dann wurde das Thermoelement eingeführt und der Ofen mit Kieselgur vollständig angefüllt. Der Ofen war mit Nickel-Chromdrat als Widerstandsmaterial umwickelt, dann mit Holzkohlepulver umgeben, das sich in einem würfelförmigen Asbestkasten befand.

Der Asbestkasten hatte etwa 20 cm Kantenlänge. Die Abkühlung war durch diese Anordnung eine recht langsame. Sie betrug, wie die Fig. 10 zeigt, bei 400° etwa 4° in der Minute. Die senkrechten Geraden sind die selbsttätig aufgezeichneten Minuten und die eine durchgehende Wagrechte die von einem feststehenden Spiegel gezeichnete Leitlinie. Die Figur zeigt nun deutlich den langen Haltepunkt bei der schon länger bekannten Umwandlung an. Bei 240° ist ein scharfer Knick in der Kurve, und die Verzögerung durch die Umwandlung dauert etwa 15 Minuten an. Aber auch die durch die oben angegebenen Druckversuche gefundene Umwandlung kommt durch eine schwache Ausbuchtung der Kurve zwischen etwa 400 und 350° deutlich zum Ausdruck. Dieses lässt sich noch klarer zeigen durch Ausmessung der Ausschlagsgrössen, von der Leitlinie an gemessen, die den zugehörigen Temperaturen entsprechen. In der Tabelle 11 sind die Messungen an

dem Original für die in Betracht kommenden Zeiten vermerkt. Die Messungen sind auf Bruchteile von Millimetern angegeben, die geschätzt wurden. Aus den Messungen lassen sich die Differenzen für die benachbarten Minuten bilden, wie dieses in der dritten Spalte geschehen ist. Wenn man diese Differenzen als Ordinate der Zeit (und damit auch in bezug auf die Temperatur) aufträgt, so erhält man Fig. 11. Diese zeigt deutlich, dass bei 385° ein Minimum der Kurve entstanden ist. Dieser Knick in der Kurve, die die Abkühlungsgeschwindigkeit anzeigt, deutet auf eine Verzögerung in der Abkühlungskurve. Die Übereinstimmung mit den vorher mitgeteilten Druckkurven ist recht gut,

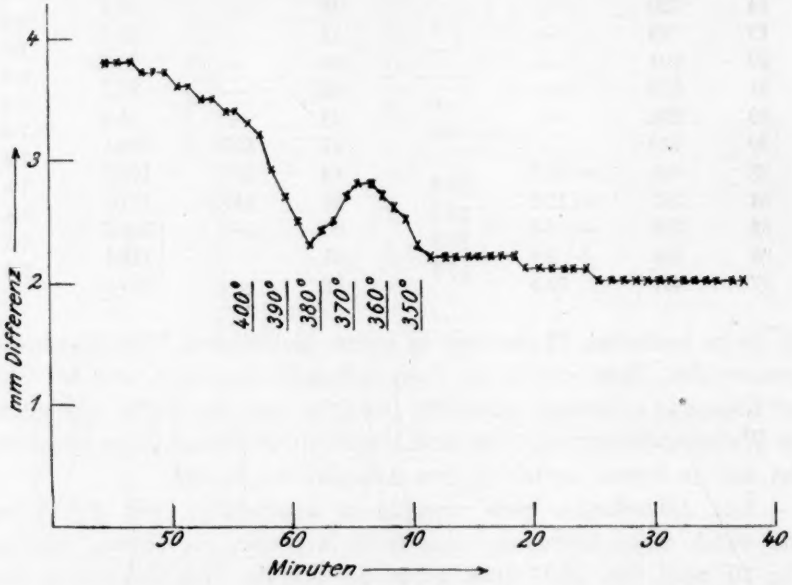


Fig. 11.

wobei noch zu beachten ist, dass die Temperaturmessungen mit verschiedenen für sich geeichten Thermoelementen erfolgte: hier ein Thermoelement aus Platin-Platin-Rhodium, vorher eines aus Gold-Konstantan.

Von nicht gleicher Schärfe ist die beim Erwärmen gefundene Umwandlung. Die zugehörigen selbsttätig aufgezeichneten Kurven zeigen die Fig. 12 und 13. Fig. 12 gibt deutlich die Umwandlung bei niederer Temperatur, hier zwischen 230 und 250° wieder. Auch in der Erwärmungskurve zwischen 360 und 570° kann man bei *B* und *C* eine Richtungsänderung auffinden. Dieses wird deutlicher bei Benutzung der

aus den selbsttätig gezeichneten Kurven ausgemessenen Erwärmungsgeschwindigkeitskurven (Tabelle 11), die in die Fig. 13 mit eingetragen sind. Bei *b* und *c* ein Sprung und schwaches Minimum, entsprechend einem plötzlichen Richtungswechsel der Erwärmungskurve in *B* und *C*. Diese hängen sicherlich mit der bei 385° angenommenen Umwandlung zusammen. Die Temperaturen von *B* und *C* sind etwa 410 und 510° Die Umwandlungstemperatur ist also entsprechend dem zu raschen Erhitzen erheblich nach oben verschoben. Die angegebenen Kurven zeigen

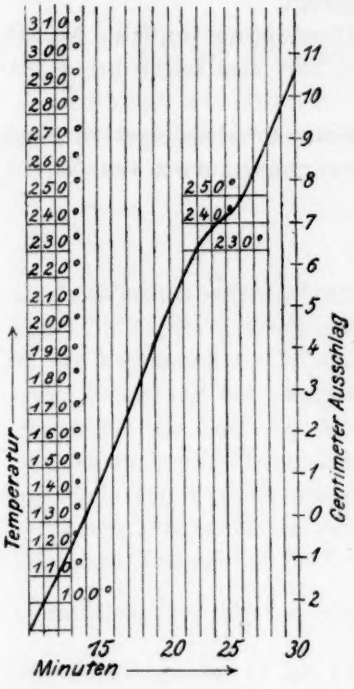


Fig. 12.

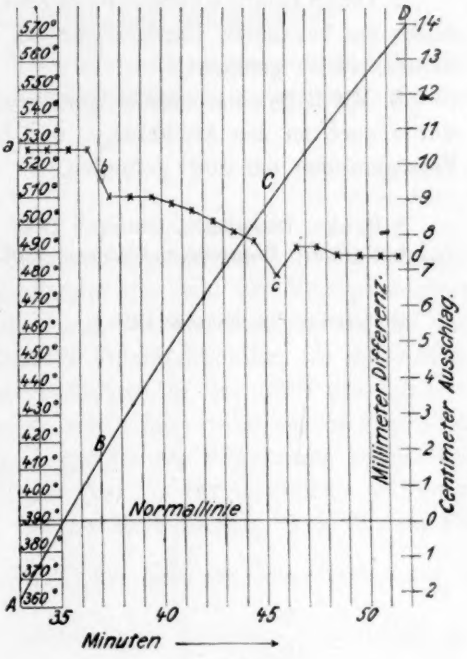


Fig. 13.

aber, dass die Umwandlung nur mit einer geringen Wärmelösung verbunden ist. Die nicht grosse Deutlichkeit zeigt auch, weshalb sie bei früheren Abkühlungsversuchen übersehen werden musste, besonders in den Fällen, wo die Abkühlung rasch war und die Beobachtung noch durch nicht selbsttätiges Aufzeichnen der Kurven subjektive Fehler enthielt.

Sollte sich die bei etwa 385° angenommene Umwandlung bestätigen, so müssten auch alle die binären Systeme geändert werden, die als eine Komponente Na_2SO_4 enthalten und bei denen diese Umwandlung

nicht berücksichtigt wurde. Zu diesen gehören die Systeme $Na_2(SO_4 . MO_4)$ und $Na_2(SO_4 . WO_4)$[1]), ferner $(Na_2 Mg)SO_4$[2]). Über ein hierhin gehörendes System, das auch sonst anders zu erklären ist, nämlich über $(Na_2, K_2)SO_4$[2]), soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Zu den früheren Mitteilungen über die Bestimmung von Umwandlungen mit Hilfe des angegebenen elastisch heizbaren Druckapparates wurden einige Ergänzungen hinzugefügt.

2. Durch mehrere Versuche mit dem Druckapparat wurde am Na_2SO_4 ausser der bekannten Umwandlung bei $+240^0$ eine solche bei $\pm 385^0$ wahrscheinlich gemacht.

3. Mit Hilfe einer selbsttätigen Temperaturaufzeichnungsvorrichtung wurde auch an den Abkühlungs- und Erwärmungskurven von Na_2SO_4 Verzögerungen um 400^0 gefunden.

---

[1]) Boeke, Dissertation. Göttingen 1905.
[2]) Nacken, Dissertation. Göttingen 1907.

Hannover, im Februar 1916.

Die Struktur der Kapillarschicht. II.

Von

G. Bakker.

(Eingegangen am 11. 4. 16.)

§ 1. Die Kapillarschicht bei dem Schmelzpunkt.

Teilweise mit Hilfe der Thermodynamik, teilweise mit Hilfe des klassischen stetigen Agens der Kapillaritätstheorie unter Benutzung der Potentialfunktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

wurde in meiner vorhergehenden Arbeit[1]) gezeigt, wie man vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht berechnen kann. Das klassische Agens gab uns, unter Benutzung der obengenannten Potentialfunktion für die Attraktionskräfte, als Zahl der Molekelschichten in der Nähe des Schmelzpunktes ca. 3. Die Thermodynamik setzte uns weiter in den Stand, um mit Hilfe der Avogadroschen Konstante die Berechnung bis zu der kritischen Temperatur zu verfolgen. Nur in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur fanden wir grössere Zahlen. So z. B. war für Kohlensäure bei 30° $\left(\frac{T}{T_k} = 0{\cdot}995\right)$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht 17 bis 25, während bei 31·12° $\left(\frac{T}{T_k} = 0{\cdot}999\right)$ die Zahl 300 bis 1900 sein könnte. Für Benzol bei 275° $\left(\frac{T}{T_k} = 0{\cdot}976\right)$ fanden wir 9 bis 12 und für Äther bei 193° $\left(\frac{T}{T_k} = 0{\cdot}997\right)$ war es 27 bis 92.

Selbst in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur wird also die Dicke der Kapillarschicht nach den Berechnungen in meiner vorherigen Arbeit höchstens von der Ordnung einer Wellenlänge des Lichtes. Wie schon oben bemerkt, ist beim Schmelzpunkt die Be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 89 (1915).

rechnung mit Hilfe des klassischen Agens durchgeführt, und wir können also solch eine Bestimmung nur als eine Abschätzung betrachten. Da nun die Berechnungen für höhere Temperatur sich auf diejenigen beim Schmelzpunkt basieren, wollen wir versuchen, die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht zu bestimmen ohne Hilfe des klassischen Agens von Laplace. Hierzu gehen wir von meiner thermodynamischen Gleichung aus:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}\,^{1}). \qquad (1)$$

In dieser Relation stellen ε, S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar; ε_1 und ε_2 sind die Energie der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme; v_1 und v_2 stellen die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes dar; während $u = v_2 - v_1$. Da wir die Teilfläche von Gibbs (vgl. oben!) derart gelegt haben, dass, wenn die Kapillarschicht weggenommen wurde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte, und weiter die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände der Teilfläche gelegt haben, so erhalten wir für die mittlere Dichte der Kapillarschicht:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

oder für das spezifische Volumen:

$$v = \frac{2v_1v_2}{v_1 + v_2}.$$

Wir betrachten also die Sache als ob die Kapillarschicht geformt wird aus zwei gleichdicken Molekelschichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so dass diese Schichten gerade die Kapillarschicht ausfüllen können. Wir nennen diese Materie, die Materie, welche die Kapillarschicht bildet. Die Gesamtzahl dieser Schichten nennen wir n. Da nach der Bildung der Kapillarschicht die mittleren Abstände zwischen den Molekeln sich ändern (auch in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht), wird also die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht eine andere Zahl wie n, selbstverständlich aber von derselben Grössenordnung als n. Die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht wollen wir durch $\mathfrak{N}$ angeben. Stellen wir die Avogadrosche Konstante[2]) durch N und das Molekulargewicht durch M dar, so

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 92 (1915); **73**, 653 (1910); **86**, 139 (1913).

[2]) Die Zahl der Molekeln in einem Grammolekel.

fanden wir, falls das Molekel sich bei der Verdampfung nicht ändert:

$$\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}-\varepsilon=\frac{1}{2}\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}r_i-\frac{1}{n}\frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1+\varrho_2}\sqrt[3]{\frac{N}{M}}\left(H-T\frac{dH}{dt}\right)$$

als eine geänderte Form von Gleichung (1) oder wenn wir setzen:

$$\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}-\varepsilon=\Delta\varepsilon:$$

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}=\frac{1}{2}\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}-\frac{1}{n}\frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1+\varrho_2}\sqrt[3]{\frac{N}{M}}\frac{H-T\frac{dH}{dt}}{r_i}. \qquad (2)$$

Es gibt Körper, bei denen vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur ϱ_1, ϱ_2 und H (die Oberflächenspannung) bekannt sind. Können wir also $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ berechnen, so können wir deshalb auch n bestimmen.

War die Zustandsgleichung von der Form:

$$p=TF(v)-\frac{f(t)}{v^2}\,^{1}), \qquad (3)$$

wo $F(v)$ und $f(t)$ unbekannte Funktionen von v bzw. t darstellen, so wäre bekanntlich die Energie ε gegeben durch den Ausdruck:

$$\varepsilon=\varphi(t)-\frac{f(t)-tf'(t)}{v}\,^{2}), \qquad (4)$$

wo $\varphi(t)$ eine unbekannte Funktion von t darstellt.

Nun wurde in meiner Arbeit über die Interpretation des labilen Teils der theoretischen Isotherme[3]) gezeigt, dass, wenn die Zustandsgleichung für die homogene Phase (Flüssigkeit oder Gas) gegeben ist als:

$$p=f(v,t) \quad \text{oder} \quad \varphi(\varrho,t) \qquad (\varrho=\text{Dichte})$$

der Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht bestimmt wird durch:

$$p_T=\varphi\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2},t\right), \quad \begin{cases}\varrho_1=\text{Dichte-Flüssigkeit}\\ \varrho_2=\text{Dichte-Dampf}\end{cases}$$

woraus weiter folgt, dass, wenn für die homogene Phase die Energie gegeben ist durch:

$$\varepsilon=\psi(\varrho,t),$$

---

[1]) Die van der Waalssche Gleichung ist bekanntlich eine spezielle Form hiervon.

[2]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 283 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 378 (1915).

die Energie für die Kapillarschicht pro Einheit ihrer Masse dargestellt werden kann durch:

$$\varepsilon = \psi\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}, t\right).$$

Unter Annahme von (3) und (4) wird also:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon = 0.$$

Indessen hatte Happel[1]) gezeigt, dass die Zustandsgleichung nicht so einfach sein kann; will man den Ausdruck $\frac{f(t)}{v^2}$ behalten, so wird F notwendig eine Funktion von v und t sein. In der van der Waalsschen Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

wird also b nicht allein von v, sondern auch von der Temperatur abhängig, falls man a als eine Konstante oder als eine Temperaturfunktion betrachtet. Das gibt:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_t = T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p = \frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dt}\right)_v + \frac{f(t) - t(f't)}{v^2}. \qquad (5)$$

Berechnen wir nun für das Sättigungsgebiet die Grösse b (Gramm, ccm) bei der kritischen Temperatur und z. B. bei -25^0, erstens mit a als eine Konstante, so finden wir mit Hilfe von Amagats Angaben:

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2}{M^2}\frac{T_k^2}{p_k} = \frac{27}{64}\frac{8{\cdot}32^2 . 10^{14}}{44^2} \cdot \frac{304{\cdot}35^2}{7{\cdot}3869 . 10^7} = 18{\cdot}913 . 10^8 \text{ (dyne, ccm)}$$

Das gibt mit:

$$v_k = 2{\cdot}1551:$$

$$b_k = v_k - \frac{RT}{M(p_k + a\varrho_k^2)} = 2{\cdot}15515 - \frac{2532{\cdot}19 . 10^7}{44 . 48{\cdot}1064} = 0{\cdot}9588,$$

also:

$$b_k = 0{\cdot}445\, v_k,$$

während wir bei -25^0 erhalten:

$$b_1 = v_1 - \frac{RT}{M(p_N + a\varrho_1^2)} = 0{\cdot}949 - \frac{2063{\cdot}36 . 10^7}{44 . 211{\cdot}049 . 10^7}$$

$$= 0{\cdot}949 - 0{\cdot}222 = 0{\cdot}727.$$

Behn (1900) gibt für den Dampfdruck p_N bei -25^0: 17·12 Atm., während nach Regnault: $p_N = 17{\cdot}114$[2]). Bei -20^0 gibt Behn: $p_N = 19{\cdot}93$ und Regnault-Zeuner: 19·924.

[1]) Drudes Ann. **13**, 340 (1904).

[2]) Tabelle Zeuner.

Die Berechnung gibt nun Zeuner: $v_2 = 22{\cdot}52$ oder $\varrho_2 = 0{\cdot}044$ (ccm-Gramm) bei -25^0, und wir finden:

$$b_2 = 22{\cdot}52 - 22{\cdot}32 = 0{\cdot}2.$$

Während also $b_k = 0{\cdot}9588$, so ist bei -25^0: $b_1 = 0{\cdot}727$ und $b_2 = 0{\cdot}2$.

Betrachten wir a nicht als eine Konstante und adoptieren wir die später durch van der Waals eingeführte Funktion:

$$a = a_k e^{1-\frac{T}{T_k}},$$

so finden wir bei -25^0:

$$a = a_k e^{0{\cdot}186} = 22{\cdot}789 \,.\, 10^8.$$

Das gibt bei -25^0:

$$b_1 = 0{\cdot}949 - \frac{2063{\cdot}36 \,.\, 10^7}{44 \,.\, 253{\cdot}95 \,.\, 10^7} = 0{\cdot}949 - 0{\cdot}185 = 0{\cdot}764$$

und: $$b_2 = 22{\cdot}52 - \frac{2063{\cdot}36 \,.\, 10^7}{44 \,.\, 2{\cdot}176 \,.\, 10^7} = 22{\cdot}52 - 21{\cdot}55 = 0{\cdot}97.$$

Für 0^0 finde ich weiter:

$$b_1 = 1{\cdot}094 - \frac{2271{\cdot}36 \,.\, 10^7}{44 \,.\, 178{\cdot}6206 \,.\, 10^7} = 1{\cdot}094 - 0{\cdot}291 = 0{\cdot}803.$$

Betrachten wir wieder a als eine Konstante, so berechnen wir bei 28^0 mit $\varrho_1 = 0{\cdot}653$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}282$:

$$b_1 = 1{\cdot}531 - \frac{56{\cdot}92 \,.\, 10^7}{86{\cdot}925 \,.\, 10^7} = 1{\cdot}531 - 0{\cdot}6548 = 0{\cdot}876$$

und: $$b_2 = 3{\cdot}546 - \frac{56{\cdot}92 \,.\, 10^7}{21{\cdot}9 \,.\, 10^7} = 3{\cdot}546 - 2{\cdot}616 = 0{\cdot}930,$$

während unter Benutzung von der van der Waalsschen Funktion $a = a_k e^{1-\frac{T}{T_k}}$ gefunden wird:

$$b_1 = 1{\cdot}531 - 0{\cdot}648 = 0{\cdot}883 \quad \text{und} \quad b_2 = 3{\cdot}546 - 2{\cdot}579 = 0{\cdot}967.$$

Wird also a als Temperaturfunktion von der Form $a = a_k e^{1-\frac{T}{T_k}}$ aufgefasst, so hat man für den Dampf bei -25, 28^0 und t_k, bzw.: $b_2 = 0{\cdot}97$, $0{\cdot}967$ und $0{\cdot}9588$. Für die Dampfkurve ändert sich deshalb b wenig, aber für die flüssige Phase hat man bzw.: $b_1 = 0{\cdot}764$, $0{\cdot}883$ und $0{\cdot}9588$ (ccm) und bei 0^0: $b_1 = 0{\cdot}803$. Nun ist z. B. für die Dampfkurve:

$$\frac{db}{dt} = \left(\frac{db}{dt}\right)_{v_2} + \left(\frac{db}{dv_2}\right)_t \frac{dv_2}{dt},$$

und da $\frac{db}{dt}$ sich nur wenig ändert, sehen wir also, dass $\left(\frac{db}{dt}\right)_{v_2}$ nicht Null ist, da im allgemeinen: $\frac{db}{dv}$ positiv ist[1]) und $\frac{dv_2}{dt}$ sehr bedeutende Werte haben kann.

Durch Integration von (5) können wir also ε nicht bestimmen und ε kann sehr verschieden sein von dem Ausdruck:

$$\varepsilon = \varphi(t) - \frac{f(t) - t f'(t)}{v}\,^{2}), \tag{6}$$

da der Faktor: $\frac{RT^2}{(v-b)^2}$

sich stark mit v ändert.

Können wir deshalb auf diese Weise die Grössen ε, ε_1 und ε_2 in unserer Gleichung (1) nicht bestimmen, so sind wir doch sicher, dass die Differenz:

$$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon$$

zwischen 0 und $0{\cdot}5\,r_i$ liegt und beim Schmelzpunkt wahrscheinlich nicht allzu weit entfernt von 0·3 bis $0{\cdot}4\,r_i$, da wir schon unter Benutzung des klassischen Agens fanden (beim Schmelzpunkt):

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}35 \text{ bis } 0{\cdot}4\,.$$

In der Nähe der kritischen Temperatur dagegen wird $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ sehr klein, um selbstverständlich bei der kritischen Temperatur Null zu werden.

Stellt ζ die Dicke der Kapillarschicht dar, so hat man für die Oberfläche S pro Einheit der Masse:

$$S = \frac{v}{\zeta} = \frac{2}{(\varrho_1 + \varrho_2)\zeta}.$$

Wäre nun beim Schmelzpunkt $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0$, so gab Gleichung (1) durch Substitution des letzten Ausdrucks:

$$\zeta' = \frac{4\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)},$$

[1]) van der Waals, Weiteres zur Zustandsgleichung. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1913.

[2]) Ist die isothermische Änderung der Energie potentieller Natur, so gibt bekanntlich (6) die Gauss-van der Waalssche Form für die potentielle Energie.

wenn wir die Dicke der Kapillarschicht in diesem Falle durch ζ' darstellen. Beim Schmelzpunkt können wir:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}$$

gleich Eins setzen. Wäre nun z. B. $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}3$, so würde man also haben:

$$\zeta = 2{\cdot}5\,\zeta'.$$

Wenn $\frac{T}{T_k}$ durch ϑ dargestellt wird, gibt eine einfache Herleitung aus der bekannten Gleichung von Ramsay und Shields für die Oberflächenspannung H:

$$H - T\frac{dH}{dt} = \frac{6 - \vartheta - 2\vartheta^2}{3(2-\vartheta)\vartheta}\,\frac{AT_k}{(Mv_1)^{2/3}},$$

wo A die Konstante dieser Gleichung ist. Deshalb:

$$\zeta' = \frac{4\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)} = \frac{6 - \vartheta - 2\vartheta^2}{3(2-\vartheta)\vartheta}\,\frac{4AT_k\sqrt[3]{Mv_1}}{Mr_i(\varrho_1 - \varrho_2)\,v_1}.$$

In der Nähe des Schmelzpunktes also:

$$\zeta' = \frac{6 - \vartheta - 2\vartheta^2}{3(2-\vartheta)\vartheta}\,\frac{4AT_k\sqrt[3]{Mv_1}}{Mr_i}.$$

Nun ist angenähert, wenn f eine Zahl darstellt, nicht viel verschieden von (7)[1]) die Verdampfungswärme gegeben durch:

$$r = f\frac{T_k}{T}\,pu \quad \text{oder} \quad Mr_i = \left(f\frac{T_k}{T} - 1\right)8{\cdot}32\,.\,10^7\,.\,T.$$

Für Benzol z. B. ist $A = 2{\cdot}1$ und $\frac{T}{T_k} = 0{\cdot}493$; wir erhalten deshalb beim Schmelzpunkt:

$$\zeta' = \frac{5{\cdot}021}{3\,.\,0{\cdot}493\,.\,1{\cdot}507}\,.\,\frac{8{\cdot}4\,l_1\sqrt[3]{N}}{12{\cdot}8\,.\,8{\cdot}32} = 2{\cdot}25\,\frac{72{\cdot}74}{106{\cdot}49}\,l_1 = 1{\cdot}54\,l_1,$$

wo l_1 den mittleren Molekelabstand in der Flüssigkeit bedeutet, denn:

$$l_1 = \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} = \sqrt[3]{\frac{Mv_1}{N}} \quad \text{oder} \quad \sqrt[3]{Mv_1} = l_1\sqrt[3]{N};$$

[1]) Für Benzol beim Schmelzpunkt: $f = 6{\cdot}8$ [Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 96 (1915)].

N bedeutet die Avogadrosche Konstante, d. h. die Zahl der Molekeln in einem Grammolekel. Die Ordnung der Dicke der Kapillarschicht beim Schmelzpunkt liegt deshalb zwischen 2 und 4 Molekelabstände der Flüssigkeit[1]). Infolge der Lage der Gibbsschen Teilfläche ist die Dicke der Schicht, welche die Flüssigkeit zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat: $^1/_2\zeta$, und diese Schicht ist also 1·5 bis 2 Molekeln stark. Der Radius der Wirkungssphäre wenigstens für tiefere Temperaturen ist also höchstens zwei mittlere Molekelabstände der Flüssigkeit. In der Laplaceschen Theorie wird der Radius der Wirkungssphäre der Attraktionskräfte als gross gegen einen mittleren Abstand der Molekeln angenommen. Deshalb ist die Kohäsion dem Quadrat der Dichte proportional. Ist der Radius der Wirkungssphäre aber, wie wir finden, von der Ordnung von ein oder zwei Molekularabständen, so wird die Kohäsion allein verursacht durch die Attraktion der Molekelschichten, welche nahe aneinander liegen und in erster Annäherung wird die Kohäsion nicht proportional dem Quadrat der Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit aber proportional dem Quadrat der Anzahl der Molekeln auf eine Einheitsfläche oder proportional dem Quadrat des Ausdrucks $\varrho^{2/3}$; die Formel für die Kohäsion würde deshalb gegeben sein durch:

$$K = A\varrho^{4/3} \text{ statt durch: } K = a\varrho^2 \quad (A = \text{Konstante}).$$

§ 2. Die Struktur der Kapillarschicht bei verschiedenen Temperaturen.

Wird die Kohäsion der Molekularkräfte durch die Form gegeben:

$$K = A\varrho^{4/3}$$

mit A als einer Konstante, so wird die Energie durch die Formel gegeben:

$$\varepsilon = f(t) - A\sqrt[3]{\varrho}, \tag{7}$$

wo $f(t)$ eine Funktion von der Temperatur darstellt. Für die innere Verdampfungswärme würden wir also finden:

$$r_i = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = A\left(\sqrt[3]{\varrho_1} - \sqrt[3]{\varrho_2}\right)$$

oder:

$$\frac{r_i}{\sqrt[3]{\varrho_1} - \sqrt[3]{\varrho_2}} = \text{Konstante}. \tag{8}$$

[1]) Für verschiedene Körper sind allerdings die Werte von f verschieden, bleiben aber immer in der Nähe von (7), während für die meisten nicht-associierten Körper der Koeffizient A in der Nähe von 2·1 bis 2·2 bleibt.

Mit Hilfe der durch mich berechneten Werte für die innere Verdampfungswärme von Benzol finde ich z. B.:

$t =$	20°	50°	80°	275°	
$\frac{r_i}{\sqrt[3]{\varrho_1}-\sqrt[3]{\varrho_2}} =$	$46{\cdot}3\,.\,10^8$	$46{\cdot}26\,.\,10^8$	$46{\cdot}1\,.\,10^8$	$45{\cdot}93\,.\,10^8$	(Erg × cm)

Die Relation (8) ist schon durch Mills[1]) für die meisten nicht-associierten Körper gefunden. Er findet diese Beziehung als Folge der Molekularkraft: $F =$ Konstante $\times r^{-2}$. Da aber in diesem Falle die potentielle Energie von der totalen Masse abhängig wird, so muss Mills eine nicht näher bestimmte Schirmwirkung der Moleküle für die Molekularattraktion annehmen, von der er dann wieder den Einfluss auf die Energie nicht in Betracht zieht[2]). Nach den obigen Betrachtungen könnte aber der Ausdruck (7) für die Energie unabhängig von der Form der Attraktionskräfte zwischen den Molekeln, als eine Folge einer Attraktionssphäre angesehen werden, welche nur wenige Molekeln umfasst im Gegensatz zu der Attraktionssphäre der Laplaceschen Theorie. Nach (7) finden wir:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}} - \frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{2}}{\sqrt[3]{\varrho_1}-\sqrt[3]{\varrho_2}}. \tag{9}$$

Das gibt für Benzol:

$t =$	5·4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} =$	0·3	0·277	0·269	0·259	0·250	0·224	0·191	0·140	0·092

Setzen wir:

$$\frac{4\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{r_i(\varrho_1-\varrho_2)} = \zeta',$$

wo die Strecke ζ' also die Dicke der Kapillarschicht angeben würde, wenn $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} =$ Null wäre, und setzen wir weiter:

$$\frac{\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}}{\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2} - 2\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}} = p,$$

[1]) Journ. Phys. Chem. **13**, 512 (1909).

[2]) Vgl. H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung. Encyklopädie d. Math. Wiss., Art V, 10, S. 615—945.

so erhalten wir für die Dicke der Kapillarschicht:

$$\zeta = p\,\zeta'^{1}).$$

Für Benzol finden wir:

$t =$	5·4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$p =$	2·4	2·24	2·18	2·09	2·02	1·87	1·74	1·61	1·53

Mit $H - T\frac{dH}{dt} = 66{\cdot}4$ und $r_i = 346{\cdot}6\,.\,10^7\,\text{erg}$[2]) erhalten wir bei 5·4°:

$$\zeta' = \frac{4\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)} = \frac{4\,.\,66{\cdot}4}{346{\cdot}6\,.\,1}\cdot 10^{-7} = 0{\cdot}8\ \mu\mu.$$

Auf ähnliche Weise berechnen wir für:

$$t = 20°: \quad \zeta' = \frac{4\,.\,71{\cdot}87}{412{\cdot}6\,.\,0{\cdot}88}\cdot 10^{-7} = 0{\cdot}8\ \mu\mu;$$

und weiter:

$$t = 50°: \quad \zeta' = \frac{4\,.\,67{\cdot}62}{391{\cdot}39\,.\,0{\cdot}85}\cdot 10^{-7} = 0{\cdot}82\ \mu\mu;$$

$$t = 80°: \quad \zeta' = \frac{4\,.\,66{\cdot}89}{36{\cdot}6\,.\,0{\cdot}81}\cdot 10^{-8} = 0{\cdot}90\ \mu\mu;$$

$$t = 100°: \quad \zeta' = \frac{4\,.\,60{\cdot}91}{345{\cdot}24\,.\,0{\cdot}788}\cdot 10^{-7} = 0{\cdot}9\ \mu\mu;$$

$$t = 150°: \quad \zeta' = \frac{4\,.\,58{\cdot}04}{297{\cdot}6\,.\,0{\cdot}7166}\cdot 10^{-7} = 1{\cdot}09\ \mu\mu;$$

$$t = 200°: \quad \zeta' = \frac{4\,.\,53{\cdot}52}{253{\cdot}58\,.\,0{\cdot}626}\cdot 10^{-7} = 1{\cdot}35\ \mu\mu;$$

$$t = 250°: \quad \zeta' = \frac{4\,.\,45{\cdot}97}{177{\cdot}8\,.\,0{\cdot}4753}\cdot 10^{-7} = 2{\cdot}18\ \mu\mu;$$

$$t = 275°: \quad \zeta' = \frac{4\,.\,38{\cdot}96}{116{\cdot}02\,.\,0{\cdot}3258}\cdot 10^{-7} = 4{\cdot}12\ \mu\mu;$$

---

[1]) Da $S = \frac{2}{(\varrho_1 + \varrho_2)\,\zeta}$ können wir nämlich (1) in der Form:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = \frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{2\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{\zeta(\varrho_1 + \varrho_2)\,r_i}$$

bringen.

[2]) $r_i = \left\{6{\cdot}8\,\frac{561{\cdot}5}{278{\cdot}5} - 1 - (561{\cdot}5 - 278{\cdot}5)\,0{\cdot}0037\right\} RT = 11{\cdot}669\,.\,29{\cdot}7\,.\,10^7 = 346{\cdot}6\,.\,10^7$. Vgl. meine Berechnungen S. 99 bis 104 in der Zeitschr. f. physik. Chemie **90** (1915).

Das gibt mit Hilfe der p-Werte:

$t =$	5·4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$\zeta =$	1·9	1·8	1·8	1·88	1·83	2	2·3	3·5	6·3 $\mu\mu$

Vom Schmelzpunkt bis ca. 200° können wir also nach unseren Berechnungen für die Dicke der Kapillarschicht von Benzol eine Strecke von 2 Millimikron nehmen.

Mit Hilfe des Ausdrucks für den mittleren Abstand zweier Molekeln können wir nun auch die Zahl n der Molekelschichten berechnen, welche man von der Flüssigkeit bzw. des Dampfes zu nehmen hat, um die Materie für die Bildung der Kapillarschicht zu erhalten. Man hat nämlich:

$$\zeta = \frac{2n}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}.$$

Indessen können wir auch wie folgt verfahren: Gleichung (2) haben wir in einer vorherigen Arbeit in der Form:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n}$$

geschrieben und A und B schon berechnet[1]). Hiernach erhalten wir:

t		$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n}$	
5·4°	0·3	$= 0{\cdot}5 - \frac{0{\cdot}37}{n}$	oder $n = 1{\cdot}8$,
20°	0·277	$= 0{\cdot}5 - \frac{0{\cdot}378}{n}$;	$n = 1{\cdot}7$[2]),
50°	0·269	$= 0{\cdot}498 - \frac{0{\cdot}4242}{n}$;	$n = 1{\cdot}8$,
80°	0·259	$= 0{\cdot}497 - \frac{0{\cdot}4726}{n}$;	$n = 1{\cdot}98$,
100°	0·250	$= 0{\cdot}494 - \frac{0{\cdot}4988}{n}$;	$n = 2{\cdot}04$,
150°	0·224	$= 0{\cdot}4802 - \frac{0{\cdot}6175}{n}$;	$n = 2{\cdot}4$,
200°	0·191	$= 0{\cdot}429 - \frac{0{\cdot}75}{n}$;	$n = 3{\cdot}15$,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 98 (1915).

[2]) Ein wenig zu klein, denn $\frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}$ ist ein wenig kleiner als 0·5.

t		$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n}$	
250°	0·14	$= 0{\cdot}3674 - \frac{1{\cdot}0438}{n}$;	$n = 4{\cdot}15$,
275°	0·092	$= 0{\cdot}2645 - \frac{1{\cdot}466}{n}$;	$n = 8{\cdot}5$,

Bei der Bildung der Kapillarschicht schicken sich die n Molekelschichten. Wir denken uns nun eine homogene Phase, welche dieselbe Dichte hat als die mittlere Dichte $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ der Kapillarschicht. Der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln wird nun gegeben durch:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}.$$

Wir nennen nun: $$\mathfrak{N} = \frac{\zeta}{\sqrt[3]{\frac{M}{N\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}}$$

die Zahl der Molekeln in der Kapillarschicht. Da:

$$\zeta = \frac{2n}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}$$

haben wir also: $$\mathfrak{N} = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}{\frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{2}} n. \qquad (10)$$

Wir schreiben: $\mathfrak{N} = qn$

und berechnen (immer für Benzol):

t =	5·4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
q =	1·59	1·48	1·43	1·38	1·35	1·26	1·17	1·09	1·04

und deshalb:

$\mathfrak{N}$ =	2·8	2·5	2·6	2·7	2·7	3	3·7	4·5	8·8

Vom Schmelzpunkt bis 150° ist die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht von Benzol deshalb ca. 3 und bei 250° ($T = 0{\cdot}931\,T_k$) noch immer nicht stärker als 4 bis 5. Nur zwischen $T = 0{\cdot}95\,T_k$

und $T = T_k$ fängt die Zahl der Molekelschichten rasch zu wachsen an.

Es liegen genügend Daten vor, um auch für Äther zwischen 0 und 193° die Rechnung durchzuführen. Die Berechnung gibt:

t	$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n}$	n	q	$\mathfrak{N}$
0°	$0{\cdot}270 = 0{\cdot}5 - \frac{0{\cdot}3778}{n}$	1·64	1·440	2·3
20	$0{\cdot}262 = 0{\cdot}497 - \frac{0{\cdot}453}{n}$	1·93	1·398	2·7
50	$0{\cdot}246 = 0{\cdot}492 - \frac{0{\cdot}4759}{n}$	1·93	1·33	2·6
80	$0{\cdot}227 = 0{\cdot}482 - \frac{0{\cdot}5319}{n}$	2·08	1·27	2·6
120	$0{\cdot}193 = 0{\cdot}451 - \frac{0{\cdot}6478}{n}$	2·51	1·18	2·9
150	$0{\cdot}159 = 0{\cdot}403 - \frac{0{\cdot}8295}{n}$	3·40	1·12	3·8
170	$0{\cdot}127 = 0{\cdot}3421 - \frac{1{\cdot}08}{n}$	5·02	1·07	5·4
190	$0{\cdot}066 = 0{\cdot}193 - \frac{1{\cdot}4611}{n}$	11·5	1·02	11·7
193	$0{\cdot}041 = 0{\cdot}1212 - \frac{1{\cdot}9552}{n}$	24·4	1·01	24·6

Da bei der Bestimmung von $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ Grössen berechnet sind, die auch bei anderen Untersuchungen von Nutzen sein können, geben wir hier noch diese Berechnungen von $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$.

$t =$	0°	20°	50°	80°	120°	150°	170°	190°	193°
$\varrho_1 =$	0·736	0·7143	0·6764	0·6402	0·5764	0·5179	0·4658	0·3663	0·3300
$\varrho_2 =$	0·0008	0·00187	0·00508	0·01155	0·02934	0·05551	0·08731	0·1620	0·2012
$\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2} =$	0·3684	0·358	0·3407	0·3258	0·3028	0·2867	0·2765	0·2642	0·2656
$\sqrt{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}} =$	0·7169	0·7109	0·6984	0·6881	0·6715	0·6594	0·6515	0·6417	0·6428
$\sqrt[3]{\varrho_1} =$	0·9028	0·8939	0·8778	0·8619	0·8822	0·8030	0·7752	0·7155	0·6910
$\sqrt[3]{\varrho_2} =$	0·0928	0·1232	0·1719	0·2260	0·3084	0·3815	0·4437	0·5451	0·5860
$\frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{2} =$	0·4978	0·5085	0·5248	0·5439	0·5703	0·5922	0·6094	0·6303	0·6385
$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} =$	0·270	0·262	0·246	0·227	0·193	0·159	0·127	0·066	0·041

Die Berechnungen für ζ' und die Dicke ζ der Kapillarschicht geben nun weiter, wenn wir wieder:

$$\frac{\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}}{\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}-2\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}}=p$$

setzen:

$t=$	0°	20°	50°	80°	120°	150°	170°	190°	193°
$\zeta'=$	0·8	0·89	1·02	0·97	1·2	1·65	2·47	5·7	12·5 $\mu\mu$
$p=$	2·17	2·11	2·00	1·888	1·747	1·652	1·590	1·519	1·511
$\zeta=$	1·73	1·87	2·04	1·83	2·08	2·72	3·93	8·66	18·88

Dank den Untersuchungen von Verschaffelt über die Oberflächenspannung von CO_2, haben wir in Kohlensäure einen Körper, wobei die Berechnungen bis zu der nächsten Nähe der kritischen Temperatur durchgeführt werden können.

Stellen wir wieder den Ausdruck:

$$\frac{4\left(H-T\frac{dH}{dt}\right)}{r_i(\varrho_1-\varrho_2)}$$

durch ζ' vor, so erhalten wir mit Hilfe der Daten in meiner vorherigen Arbeit:

$t=$	−57·5°	−25°	−10°	0°	10°	20°	28°	30°	31·12°
$\zeta'=$		1·07	1·107	1·23	1·63	2·39	4·6	10·8	176 $\mu\mu$
$p=$	2·4	1·84	1·73	1·65	1·62	1·6	1·55	1·53	1·2
$\zeta=$		1·97	1·91	2·03	2·64	3·83	7·13	16·52	211 $\mu\mu$

Die Bestimmung der Werte von:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}=\frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}}-\frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{2}}{\sqrt[3]{\varrho_1}-\sqrt[3]{\varrho_2}}$$

gaben hierbei folgende Berechnungen:

$t=$	−57·5°	−25°	−10°	0°	10°	20°	28°	30°	31·12°
$\varrho_1=$		1·010	0·981	0·914	0·856	0·766	0·653	0·598	0·516
$\varrho_2=$		0·044	0·0725	0·096	0·133	0·190	0·282	0·334	0·407
$\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}=$		0·527	0·527	0·505	0·494	0·478	0·467	0·466	0·461
$\sqrt[3]{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}}=$		0·8145	0·8076	0·7963	0·7905	0·7819	0·7758	0·7753	0·7725
$\sqrt[3]{\varrho_1}=$		1·003	0·9936	0·9705	0·9495	0·9150	0·8676	0·8425	0·8021

$t =$	$-57{\cdot}5°$	$-25°$	$-10°$	$0°$	$10°$	$20°$	$28°$	$30°$	$31{\cdot}12°$
$\sqrt[3]{\varrho_2}$		$= 0{\cdot}353$	$0{\cdot}4170$	$0{\cdot}4579$	$0{\cdot}5104$	$0{\cdot}5749$	$0{\cdot}6558$	$0{\cdot}6938$	$0{\cdot}7411$
$\frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{2}$		$= 0{\cdot}678$	$0{\cdot}7053$	$0{\cdot}7142$	$0{\cdot}7299$	$0{\cdot}7449$	$0{\cdot}7617$	$0{\cdot}7681$	$0{\cdot}7716$
$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$	$= 0{\cdot}294$	$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}209$	$0{\cdot}18$	$0{\cdot}16$	$0{\cdot}14$	$0{\cdot}11$	$0{\cdot}07$	$0{\cdot}049$	$0{\cdot}01$

Hieran schliesst sich die Berechnung von n und $\mathfrak{N}$. Wir erhalten mit Hilfe der schon früher berechneten Werte von A und B in der Formel:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n},$$

wo $A = \frac{1}{2}\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}$ und $B = \frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1+\varrho_2}\sqrt{\frac{N}{M}}\frac{H-T\frac{dH}{dt}}{r_i}$ [1]).

$t =$	$-25°$	$-10°$	$0°$	$10°$	$20°$	$28°$	$30°$	$31{\cdot}12°$
$A =$	$0{\cdot}458$	$0{\cdot}425$	$0{\cdot}405$	$0{\cdot}365$	$0{\cdot}300$	$0{\cdot}198$	$0{\cdot}140$	$0{\cdot}059$
$B =$	$0{\cdot}7964$	$0{\cdot}829$	$0{\cdot}8825$	$1{\cdot}09$	$1{\cdot}343$	$1{\cdot}726$	$2{\cdot}456$	$17{\cdot}075$
$\frac{T}{T_k} =$	$0{\cdot}815$	$0{\cdot}864$	$0{\cdot}897$	$0{\cdot}920$	$0{\cdot}963$	$0{\cdot}989$	$0{\cdot}995$	$0{\cdot}999$
$n =$	$3{\cdot}2$	$3{\cdot}4$	$3{\cdot}6$	$4{\cdot}9$	$7{\cdot}07$	$13{\cdot}5$	27	348
$q =$	$1{\cdot}2$	$1{\cdot}14$	$1{\cdot}11$	$1{\cdot}09$	$1{\cdot}05$	$1{\cdot}02$	$1{\cdot}009$	$1{\cdot}001$
$\mathfrak{N} =$	$3{\cdot}8$	$3{\cdot}9$	4	$5{\cdot}3$	$7{\cdot}4$	$13{\cdot}77$	$27{\cdot}2$	348

Wir sehen also auch bei Kohlensäure, dass bis ca. $T = 0{\cdot}9\,T_k$ die Kapillarschicht nicht stärker wird als ca. vier Molekularschichten, um sich zwischen $T = 0{\cdot}9\,T_k$ und $T = 0{\cdot}999\,T_k$ von 4 bis 348 Molekelschichten zu verbreitern.

Wenn wir obige Berechnungen zusammenfassen, erhalten wir folgende Tabelle, wobei ϑ die reduzierte Temperatur darstellt.

C_6H_6 (Schmelzp.)	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	C_6H_6	Äther	CO_2	Äther	C_6H_6
$t = 5{\cdot}4°$											
$\vartheta = 0{\cdot}493$	$0{\cdot}575$	$0{\cdot}584$	$0{\cdot}627$	$0{\cdot}629$	$0{\cdot}664$	$0{\cdot}691$	$0{\cdot}753$	$0{\cdot}755$	$0{\cdot}815$	$0{\cdot}841$	$0{\cdot}842$
$\zeta = 1{\cdot}9\ \mu\mu$	$1{\cdot}8$	$1{\cdot}73$	$1{\cdot}89$	$1{\cdot}88$	$1{\cdot}82$	$2{\cdot}04$	2	$1{\cdot}83$	$1{\cdot}97$	$2{\cdot}08$	$2{\cdot}3$
$n = 1{\cdot}8$	$1{\cdot}8$	$1{\cdot}64$	$1{\cdot}93$	$1{\cdot}98$	$2{\cdot}04$	$1{\cdot}93$	$2{\cdot}4$	$2{\cdot}08$	$3{\cdot}2$	$2{\cdot}51$	$3{\cdot}15$
$\mathfrak{N} = 2{\cdot}8$	$2{\cdot}6$	$2{\cdot}3$	$2{\cdot}7$	$2{\cdot}7$	$2{\cdot}7$	$2{\cdot}6$	3	$2{\cdot}6$	$3{\cdot}8$	$2{\cdot}9$	$3{\cdot}7$

CO_2	CO_2	Äther	CO_2	C_6H_6	Äther	CO_2	C_6H_6	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta = 0{\cdot}864$	$0{\cdot}897$	$0{\cdot}905$	$0{\cdot}929$	$0{\cdot}931$	$0{\cdot}948$	$0{\cdot}963$	$0{\cdot}976$	$0{\cdot}989$	$0{\cdot}990$	$0{\cdot}995$	$0{\cdot}997$	$0{\cdot}999$
$\zeta = 1{\cdot}91\ \mu\mu$	$2{\cdot}03$	$2{\cdot}72$	$2{\cdot}64$	$2{\cdot}3$	$3{\cdot}93$	$2{\cdot}39$	$3{\cdot}2$	$7{\cdot}13$	$8{\cdot}66$	$16{\cdot}52$	$18{\cdot}89$	$211\ \mu\mu$
$n = 3{\cdot}4$	$3{\cdot}6$	$3{\cdot}40$	$4{\cdot}9$	$4{\cdot}15$	$5{\cdot}02$	$7{\cdot}07$	$8{\cdot}5$	$13{\cdot}5$	$11{\cdot}5$	27	$24{\cdot}4$	348
$\mathfrak{N} = 3{\cdot}9$	4	$3{\cdot}8$	$5{\cdot}3$	$4{\cdot}5$	$5{\cdot}4$	$7{\cdot}4$	$8{\cdot}8$	$13{\cdot}77$	$11{\cdot}7$	$27{\cdot}2$	$24{\cdot}6$	348

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 98 u. 110 (1915).

Wie wir sehen, schliessen sich die verschiedenen Zahlen für ζ, n und $\mathfrak{M}$ sehr gut an. Die molekularkritischen Volumina von CO_2, C_6H_6 und Äther sind bzw.:

$$\frac{44}{0{\cdot}464}, \quad \frac{78}{0{\cdot}3045} \quad \text{und} \quad \frac{74}{0{\cdot}2622}$$

und also:

$$\sqrt[3]{\frac{44}{0{\cdot}464}} = 4{\cdot}560; \quad \sqrt[3]{\frac{78}{0{\cdot}3045}} = 6{\cdot}351 \quad \text{und} \quad \sqrt[3]{\frac{74}{0{\cdot}2622}} = 6{\cdot}559.$$

Bei reduzierten Temperaturen sollen korrespondierende Strecken sich deshalb ungefähr verhalten wie: 4·6, 6·3 und 6·5. In Wirklichkeit sehen wir, dass nicht allein die Werte für ζ bei C_6H_6 und Äther unter sich fast nicht differieren, sondern dass auch die Werte für ζ für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 bei gleichen reduzierten Temperaturen nur wenig von letzteren verschieden sind. Allein kann man bemerken, dass für höhere Temperaturen CO_2 durchaus kleinere Werte für ζ hat als Äther und C_6H_6.

Molekulare Attraktionskräfte, deren Wirkungssphäre den Radius des Molekels nur unbedeutend übertrifft und also allein in Betracht kommen, wenn die Molekeln einander berühren oder fast berühren, nennt man Boltzmannsche Kräfte. Diese Kräfte können, wie ich gezeigt habe[1]), keine Erklärung von der Form eines Meniskus geben und sind also ungenügend in einer Theorie der Kapillarität. Oben fanden wir, dass die Dicke der Schicht, welche bei tiefen Temperaturen die Kapillarschicht formt, nur 1·5 bis 2 Molekelschichten der Flüssigkeit beträgt. Wir finden deshalb in der Nähe des Schmelzpunktes Kräfte, deren Wirkungssphäre höchstens einen Radius von 1 bis 1·5 Millimikron hat. Da nun verschiedene Untersuchungen auf Molekelradien von 0·15 bis 0·2 Millimikron schliessen, erhalten wir also als Radius der Wirkungssphäre eine Strecke von höchstens 10 Molekelradien oder 5 Molekeldiameter. In der Nähe des Schmelzpunktes kann deshalb der Radius der Wirkungssphäre nicht mehr als 1·5 bis 2 mittlere Molekelabstände der Flüssigkeit umfassen und die Wirkungssphäre kann sich nicht viel weiter ausstrecken als bis zu den nächsten Molekeln. Die Molekularkräfte, wie wir sie finden, sind also verschieden von den Boltzmannschen Kräften, aber auch ganz anders als die Laplaceschen Kräfte, deren Wirkungssphäre einen Radius hat, welcher viele Male grösser ist als der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln. Da die Werte von ζ' und ζ bis zu einer reduzierten Temperatur von 0·9

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 478 (1900).

sich nur unbedeutend vergrössern, können wir schliessen, dass die Wirkungssphäre der molekularen Attraktionskräfte sich wenigstens bis zu $\vartheta = 0{\cdot}9$ nur wenig oder nicht ändert. Zwischen $\vartheta = 0{\cdot}9$ bis zu Temperaturen in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur fanden wir dagegen eine schnelle Verbreiterung der Kapillarschicht und lässt sich deshalb über die Wirkungssphäre wenig sagen. Für CO_2 z. B. nimmt die Dicke ζ der Kapillarschicht von $\vartheta = 0{\cdot}9$ bis $\vartheta = 0{\cdot}999$ zu von 2 bis 211 $\mu\mu$. Es würde aber voreilig sein, hieraus auf eine Vergrösserung der Wirkungssphäre zu schliessen, denn die bekannten Untersuchungen von Smoluchowski lehren, dass noch andere Ursachen für solch eine Verbreiterung in Frage kommen.

Die Dicke ζ der Kapillarschicht kann für Kohlensäure noch auf andere Weise wie oben bestimmt werden. Hierzu gehen wir von der Formel aus:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}, \tag{11}$$

wo H die Oberflächenspannung, p_N den Dampfdruck und p_T den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht darstellt. Wenn die Zustandsgleichung für die homogene Phase gegeben ist als:

$$p = f(v, t) \quad \text{oder} \quad p = \varphi(\varrho, t), \qquad \{\varrho = \text{Dichte}\}$$

so wird p_T gegeben durch:

$$p_T = \varphi\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}, t\right)^{1}). \tag{12}$$

Als Zustandsgleichung nehmen wir die Gleichung von Kamerlingh Onnes[2]) für CO_2. Wenn ϱ die Dichte darstellt und man

$$v_A = \frac{10^{-3}}{\varrho} \cdot 1{\cdot}9771 \tag{13}$$

setzt, so ist bei 0° diese Gleichung (p in Atm.):

$$\left.\begin{aligned} pv_A = 1{\cdot}00706 - \frac{7{\cdot}0409\,.\,10^{-3}}{v_A} + \frac{14{\cdot}904\,.\,10^{-6}}{v_A^2} - \frac{43{\cdot}362\,.\,10^{-12}}{v_A^4} \\ + \frac{120\,.\,10^{-18}}{v_A^6} - \frac{32{\cdot}645\,.\,10^{-24}}{v_A^8}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Nach (12) müssen wir nun in (13) für ϱ substituieren:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 378 (1915). ϱ_1 = Dichte der Flüssigkeit, ϱ_2 = Dichte des Dampfes.

[2]) Verslagen van de Afdeeling Natuurkunde der K. A. van Wetenschappen te Amsterdam, 29. Juni 1901, p. 136—158.

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die Dichte der Flüssigkeit bzw. des Dampfes ist.

Für 0° erhalten wir nun folgende Berechnung. Mit $\varrho_1 = 0{\cdot}914$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}096$ nach Amagat wird $\varrho = 0{\cdot}505$, das gibt nach (13):

$$\log \frac{1}{\varrho} = 1{\cdot}2967091 - 1$$
$$\log 1{\cdot}9771 = 0{\cdot}2960286$$
$$\log v_A = 0{\cdot}5927377 - 3$$

Die positiven Glieder rechts der Gleichung (14) werden nun bzw. 1·00706, 0·97236 und 0·03332 und ihre Summe also 2·0127, während die negativen Glieder die Werte 1·7984, 0·1845 und 0·0006 erhalten. Die Summe wird 1·9835. Deshalb:

$$pv_A = 2{\cdot}0127 - 1{\cdot}9835 = 0{\cdot}0292,$$

und hieraus:
$$p_T = \frac{0{\cdot}0292}{v_A} = 7{\cdot}46 \text{ Atm.}$$

Nun ist der Dampfdruck bei 0°:

$$p_N = 34{\cdot}3 \text{ Atm.}^1);$$

also:
$$p_N - p_T = 26{\cdot}84 \,.\, 1{\cdot}0133 \,.\, 10^6 \text{ (dyne, qcm).}$$

Die Oberflächenspannung bei 0° ist nach Verschaffelt:

$$H = 4{\cdot}41 \text{ (dyne, cm).}$$

Wir erhalten also für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 bei 0° in Übereinstimmung mit obigen Berechnungen:

$$\zeta = \frac{4{\cdot}41}{27{\cdot}19} \cdot 10^{-6} = 1{\cdot}6 \,.\, 10^{-7} \text{ cm} = 1{\cdot}6 \text{ Millimikron.}$$

0° für Kohlensäure gibt $\vartheta = 0{\cdot}897$; wir sind also in der Nähe von $\vartheta = 0{\cdot}9$. Auch für 10° habe ich die Berechnung durchgeführt. Es wird:

$$pv_A = \frac{1{\cdot}00706}{273{\cdot}04} \cdot 283{\cdot}04 - \frac{6{\cdot}6896 \,.\, 10^{-3}}{v_A} + \frac{14{\cdot}109 \,.\, 10^{-6}}{v_A^2}$$
$$- \frac{45{\cdot}86 \,.\, 10^{-12}}{v_A^4} + \frac{120 \,.\, 10^{-18}}{v_A^6} - \frac{57{\cdot}765 \,.\, 10^{-24}}{v_A^8}.$$

$\log v_A$ wird: $0{\cdot}6018623 - 3$.

Die positiven Glieder rechts in (14) werden: 1·04392, 0·88261

[1]) Nach Amagat.

und 0·02938; die negativen Glieder werden: 1·67316, 0·17945 und 0·00088. Das gibt:

$$pv_A = 1{\cdot}95591 - 1{\cdot}85349 = 0{\cdot}10242 \quad \text{und} \quad p_T = 25{\cdot}617 \text{ Atm.}$$

Nach Amagat ist der Dampfdruck: $p_N = 44{\cdot}2$ Atm. Deshalb:

$$p_N - p_T = 18{\cdot}6 \,.\, 1{\cdot}0133 \,.\, 10^6 = 18{\cdot}84 \,.\, 10^6 \text{ (dyne, qcm)}$$

und nach Verschaffelt ist die Oberflächenspannung $H = 2{\cdot}713$. Deshalb ernalten wir für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 bei 10°:

$$\zeta = \frac{2{\cdot}713}{18{\cdot}84} \cdot 10^{-6} = 1{\cdot}5 \text{ Millimikron},$$

und das ist ein Wert, welcher sich gut an den bei 0° (nämlich 1·6) anschliesst[1]). Wie wir fanden, fängt bei etwa $\vartheta = 0{\cdot}9$ die Dicke der Kapillarschicht an sich ein wenig zu vergrössern. Ich habe darum die Berechnung auch durchgeführt für $t = 20°$. Die Gleichung von Kamerlingh Onnes wird:

$$pv_A = \frac{1{\cdot}00706}{273{\cdot}04} \cdot 293{\cdot}04 - \frac{6{\cdot}4155 \,.\, 10^{-3}}{v_A} + \frac{13{\cdot}585 \,.\, 10^{-6}}{v_A^2}$$
$$- \frac{38{\cdot}984 \,.\, 10^{-12}}{v_A^4} + \frac{119{\cdot}72 \,.\, 10^{-18}}{v_A^6} - \frac{30{\cdot}025 \,.\, 10^{-24}}{v_A^8}.$$

Die positiven Glieder sind bzw.: 1·08083, 0·79407 und 0·023909; Summe 1·89881. Die negativen Glieder sind: 1·55107, 0·133194 und 0·0003506; Summe 1·68461. Deshalb:

$$pv_A = 0{\cdot}21421 \quad \text{oder} \quad p_T = 51{\cdot}789 \text{ Atm.}$$

Da nun nach Amagat: $p_N = 56{\cdot}3$, so erhalten wir:

$$p_N - p_T = 56{\cdot}3 - 51{\cdot}79 = 4{\cdot}51 \text{ Atm.}$$

oder:
$$p_N - p_T = 4{\cdot}57 \,.\, 10^6 \text{ (dyne, qcm)}$$

und für die Dicke der Kapillarschicht bei 20° mit $H = 1{\cdot}144$ (nach Verschaffelt):

$$\zeta = \frac{1{\cdot}144}{4{\cdot}57} \cdot 10^{-6} = 2{\cdot}5 \text{ Millimikron}.$$

---

[1]) Die Gleichung von Sarau gibt mit

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = \frac{0{\cdot}856 + 0{\cdot}133}{2} = 0{\cdot}494 \quad \text{oder} \quad v = 0{\cdot}002024:$$

$$p_T = \frac{0{\cdot}001859 \,.\, 283}{0{\cdot}002024 - 0{\cdot}000584} - \frac{0{\cdot}004263 \,.\, 1{\cdot}00285^{-283}}{0{\cdot}002381^2}$$
$$= 365{\cdot}3 - 336{\cdot}07 = 29{\cdot}23 \text{ Atm.}$$

und deshalb:

$$p_N - p_T = 45{\cdot}9 - 29{\cdot}2 = 16{\cdot}7 \text{ Atm.} = 16{\cdot}92 \,.\, 10^6$$

und
$$\zeta = \frac{2{\cdot}713}{16{\cdot}92} \cdot 10^{-6} = 1{\cdot}6 \text{ Millimikron}.$$

20° gibt $\vartheta = 0{\cdot}963$ für Kohlensäure. Wir fanden oben auf ganz andere Weise bei $\vartheta = 0{\cdot}963$ für ζ: 2·39 Millimikron. Beide Werte, 2·5 und 2·39 $\mu\mu$, für die Dicke der Kapillarschicht von Kohlensäure bei 20° schliessen sich also sehr gut an.

Da Kamerlingh Onnes die Gleichung für 25° nicht unmittelbar gibt und die Berechnung der Virialkoeffizienten sehr mühsam ist, habe ich für die Berechnung von ζ bei 25° die Gleichung von Sarau benutzt. Mit $\varrho_1 = 0{\cdot}703$, $\varrho_2 = 0{\cdot}240$ oder $\varrho = 0{\cdot}471$ und deshalb $v = 0{\cdot}002123$, erhalten wir:

$$p_T = \frac{0{\cdot}001859 \,.\, 298}{0{\cdot}002123 - 0{\cdot}000584} - \frac{0{\cdot}004263 \,.\, 1{\cdot}00285^{-298}}{0{\cdot}00248^2}$$

$$= 359{\cdot}3 - 296{\cdot}83 = 62{\cdot}5 \text{ Atm.}$$

Also: $p_N - p_T = 63{\cdot}3 - 62{\cdot}5 = 0{\cdot}8$ Atm. $= 0{\cdot}8106 \,.\, 10^6$ (dyne, qcm), und also mit dem Wert $H = 0{\cdot}572$ von Verschaffelt:

$$\zeta = \frac{0{\cdot}572}{0{\cdot}8106} \cdot 10^{-6} = 7{\cdot}06 \,.\, 10^{-7} = 7{\cdot}06 \text{ Millimikron.}$$

25° für CO_2 gibt als reduzierte Temperatur $\vartheta = 0{\cdot}979$. Oben fanden wir bei höherer Temperatur für CO_2 ein wenig niedrigere Werte für die Dicke ζ der Kapillarschicht als für Äther und Benzol. Nun fanden wir für Benzol bei $\vartheta = 0{\cdot}976$: $\zeta = 8{\cdot}5$ $\mu\mu$. Der hier gefundene Wert: $\zeta = 7{\cdot}06$ $\mu\mu$ ist deshalb in guter Übereinstimmung mit obigen Berechnungen.

Für Temperaturen oberhalb 25° wird die Differenz zwischen p_N und p_T zu klein, um durchgeführt zu werden.

Bei unserer ersten Methode zur Bestimmung der Dicke der Kapillarschicht haben wir von zwei Formeln für die potentielle Energie Gebrauch gemacht; nämlich von den Formeln:

$$\varepsilon = -A\varrho \quad \text{und} \quad \varepsilon = -A\sqrt[3]{\varrho}.$$

Diese Formeln sind Extreme. Die zugehörigen Werte der Dicke der Kapillarschicht waren 1 bzw. 2 Millimikron[1]). Wo wir nun mit Hilfe der Gleichung:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}$$

für CO_2 bei $\vartheta = 0{\cdot}897$ den Wert 1·6 Millimikron erhalten, sehen wir, dass die verschiedenen Werte sich sehr gut anschliessen. Als Resultat können wir als sicher feststellen, dass die Dicke der Kapillar-

[1]) Selbstverständlich bis an $\vartheta = 0{\cdot}9$.

schicht bis an die reduzierte Temperatur $\vartheta = 0{\cdot}9$ sehr wenig wächst und in der Nähe von $\zeta = 1{\cdot}5$ Millimikron bleibt, und dass also die Wirkungssphäre der molekularen Attraktionskräfte sich nicht viel weiter ausstrecken kann als bis an die nächstliegenden Molekeln. Wie oben schon bemerkt, ist das aber noch immer ein Abstand von ca. 10 Molekelradien.

Zusammenfassung.

1. In den Punkten der Isotherme, welche den gesättigten Dampf repräsentieren, hat bekanntlich das thermodynamische Potential denselben Wert; auf den labilen Teil der Isotherme gibt es nun noch einen dritten Punkt, wo das thermodynamische Potential diesen selben Wert hat. Dieser Punkt gibt durch seine Lage das spezifische Volumen und den Druck (in der Längsrichtung) in der Kapillarschicht und hierdurch auch die Energie, Entropie usw. der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Masse. Als Ausdruck für die Energie der homogenen Phase (und deshalb auch für die Kapillarschicht) werden bzw. die beiden extremen Formen:

$$\varepsilon = -A\varrho + f(t) \text{ (Gauss, van der Waals)}$$

und:
$$\varepsilon = -A\sqrt[3]{\varrho} + f(t) \text{ (Mills)}$$

gewählt und für Temperaturen unterhalb der reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{\cdot}9$ für die Dicke ζ der Kapillarschicht gefunden:

$\zeta =$ ca. 1 Millimikron bzw. 2 Millimikron.

2. Da die Oberflächenspannung nichts anderes ist als die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal, kann die Dicke ζ der Kapillarschicht auch berechnet werden durch die Formel:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T},$$

wo H die Oberflächenspannung, p^N den Dampfdruck und p_T bzw. den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht darstellt. Es wird nun für CO_2 unterhalb $\vartheta = 0{\cdot}9$ für die Dicke der Kapillarschicht gefunden:

$\zeta =$ ca. 1·5 Millimikron.

3. Oberhalb der reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{\cdot}9$ nimmt die Dicke der Kapillarschicht ziemlich schnell zu. Für Kohlensäure z. B. finden wir:

t	0°	10°	20°	28°	30°	31·12°
ϑ	0·897	0·920	0·963	0·989	0·995	0·999
ζ	2·03	2·64	3·83	7·13	16·52	211 $\mu\mu$

4. Die geringe Dicke der Kapillarschicht unterhalb der reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{\cdot}9$ kann auch zum Ausdruck gebracht werden, wenn wir die Anzahl ihrer Molekelschichten angeben. Die Berechnung gibt für die Zahl $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten:

Körper:	C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	C_6H_6	Äther	CO_2	Äther	C_6H_6
red. Temp.:	0·493	0·575	0·584	0·627	0·629	0·664	0·691	0·753	0·755	0·815	0·841	0·84
$\mathfrak{N}$:	2·8	2·6	2·3	2·7	2·7	2·7	2·6	3	2·6	3·8	2·9	3·7

Körper:	CO_2	CO_2	Äther	CO_2	C_6H_6	Äther	CO_2	C_6H_6	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
red. Temp.:	0·864	0·897	0·905	0·929	0·931	0·948	0·963	0·976	0·989	0·990	0·995	0·997	0·99
$\mathfrak{N}$:	3·9	4	3·8	5·3	4·5	5·4	7·4	8·8	13·77	11·7	27·2	24·6	34

5. Aus der Tatsache, dass die Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen nur ca. drei, und im allgemeinen, ausgesondert in der Nähe der kritischen Temperatur, nur einzelne Molekelschichten stark ist, schliessen wir, dass die Wirkungssphäre der Attraktionskräfte zwischen den Molekeln sich nicht viel weiter ausstrecken kann als bis an die nächstliegenden Molekeln. Das kann aber noch immer ein Abstand von ca. 10 Molekelradien sein.

6. Das klassische Agens der alten Kapillartheorie kann nicht mehr seine ursprüngliche Bedeutung beibehalten, denn es setzt eine Wirkungssphäre voraus, welche sehr viel Molekeln umfasst. Vielmehr müssen wir das klassische Agens auffassen als ein Medium zwischen den Molekeln (und zwischen den Atomen in dem Molekel), welches dieselbe Rolle spielt wie das Medium der Faraday-Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus.

Zur Kinetik der Ätherbildung.

Von

Hans von Halban und Wilhelmine Gast.

(Eingegangen am 1. 5. 16.)

Wie der eine von uns vor längerer Zeit beobachtet hatte[1]), reagieren ungesättigte Halogenalkyle auch bei Abwesenheit von Alkali merklich rasch mit organischen Hydroxylgruppen.

Die Ätherbildung in alkalischer Lösung ist wiederholt Gegenstand kinetischer Untersuchungen gewesen[2]). Es schien deshalb von Interesse, nun auch die Gesetzmässigkeiten der Ätherbildung in neutraler bzw. saurer Lösung klarzustellen.

Die Versuche, über welche hier berichtet wird, wurden noch vor Ausbruch des Krieges angestellt. Sie sollten noch erweitert und ergänzt werden, aber da dies in absehbarer Zeit nicht möglich ist, teilen wir die Ergebnisse mit.

Bei der Ausführung der Versuche wurden die Lösungen in Kölbchen in Thermostaten gehängt und von Zeit zu Zeit Proben mit der Pipette entnommen. Wo das wegen relativ zu hoher Temperatur nicht anging, wurden die Proben in Röhrchen eingeschmolzen. Die Anfangskonzentration an Halogenalkyl wurde stets analytisch festgestellt, indem eine Probe mit einem Überschuss von alkoholischem Alkali durch längere Zeit im geschlossenen Rohr erhitzt, mit einem Überschuss von Silbernitratlösung versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Rhodan zurücktitriert wurde. Die erste Probe wurde bei den Geschwindigkeitsversuchen erst entnommen, wenn man sicher sein konnte, dass die Lösung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, und die Zeit vom Augenblick der Entnahme dieser Probe gerechnet. Die ein-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 130 Anm. (1909). Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2071 (1910). Was speziell die Bildung von Benzyläthern anbetrifft, wurde dieses Verhalten unabhängig auch von J. v. Braun festgestellt und präparativ verwertet. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1350 (1910).

[2]) M. Conrad, W. Hecht u. C. Brückner, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 450 (1889), **4**, 273, 631 (1889); **5**, 289 (1890); **7**, 274, 283 (1891). Lobry de Bruyn u. Steger, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 336 (1904). S. F. Acree und seine Schüler, Amer. Chem. Journ. **48**, 352 (1912) und dort zitierte Arbeiten.

zelnen Proben wurden mit 0·02003-norm. Silbernitratlösung titriert. Hierbei wurde Benzol zugesetzt, um das Halogenalkyl vor dem Silbernitrat zu schützen. Durch Kontrollversuche haben wir uns überzeugt, dass unter diesen Umständen — ein grösserer Überschuss von Silbernitrat ist zu vermeiden — die Anwesenheit der verwendeten Halogenalkyle keinen Fehler verursacht. War Chlorion zu titrieren, wurde die Probe in einen kleinen Scheidetrichter fliessen gelassen, in dem sich Benzol und Wasser befanden. Es wurde dann mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und die wässerige Lösung nach Rothmund und Burgstaller[1]) titriert.

Da Halogenwasserstoffe mit Alkoholen sich zu Halogenalkylen und Wasser umsetzen, handelt es sich eigentlich um zwei, eventuell auch mehrere aufeinander folgende Reaktionen. Aber die Reaktion zwischen Halogenalkylen und Alkohol ist unter den eingehaltenen Bedingungen so viel rascher als die folgende, dass diese nur die Rolle einer kleinen Störung spielt. Statt die umständlichen Formeln für Folgereaktionen anzuwenden, haben wir deshalb einfach eine Korrektur an dem jeweils gefundenen Titer angebracht. Zu diesem Zweck wurde durch unabhängige Versuche ermittelt, welche relative Titerabnahme eine Lösung von Bromwasserstoff in Alkohol bei der Versuchstemperatur pro Stunde erleidet. Wir erhielten für die stündliche Abnahme in Prozenten: in käuflichem absolutem Alkohol (1·0 % Wasser) bei 65° 1·32; bei 45° 0·05; in absolutem Alkohol bei 65° 3·53. (Chlorwasserstoff reagiert relativ so langsam mit Alkohol[2]), dass eine Korrektur überflüssig ist, ebenso bei höherem Wassergehalt des Alkohols Bromwasserstoff.) Dann wurde für jedes Zeitintervall der der mittleren Bromwasserstoffkonzentration entsprechende Verlust in Abzug gebracht und die Korrekturen summiert. Sie sind meist sehr klein. Wo sie die Versuchsfehler nicht überstiegen, wurden sie fortgelassen. Da die Reaktion zwischen Bromwasserstoff und Alkohol durch Wasser verzögert, diejenige zwischen Halogenalkylen und Alkohol dagegen beschleunigt wird, haben wir zunächst Versuche in käuflichem absolutem Alkohol angestellt.

In den folgenden Tabellen bedeutet A die Anfangskonzentration des Halogenalkyls in Mol pro Liter, t die Zeit in Minuten, c die verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitratlösung, wo nicht anders bemerkt, bezogen auf 5 ccm Lösung[3]), c' den unter Berücksichtigung der

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 330 (1909).

[2]) Vgl. A. Kailan, Lieb. Ann. **351**, 188 (1907).

[3]) Entnommen wurden für die ersten Titrationen entsprechend grössere Proben. Die kleinen Werte von c sind also auch genau.

Reaktion zwischen Bromwasserstoff und Alkohol korrigierten Wert, $k = \frac{1}{t} \log \frac{A - c_0'}{A - c_t'}$ die Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion erster Ordnung. (Hier ist A natürlich in Kubikzentimeter $AgNO_3$ ausgedrückt.)

Es wurden zunächst Versuche mit Benzylbromid angestellt (Kahlbaumsches Präparat). Wie die Tabellen 1—5 zeigen, ist k nicht nur innerhalb eines Versuches konstant, sondern auch unabhängig von der Anfangskonzentration. Für die Temperaturabhängigkeit, berechnet nach der Formel von Arrhenius (mit Briggschen Logarithmen) erhält man $A = 4600$, also ziemlich gross, wie bei den meisten „scheinbar monomolekularen" Reaktionen[1]).

Um den Einfluss des Wassers festzustellen, wurden Versuche in absolutem Alkohol (über CaO gekocht und destilliert) und mit verschiedenen Wasserzusätzen gemacht. Die Konzentration des Wassers ist in den Tabellen in Mol pro Liter angegeben. (Diejenige in unserem käuflichen absoluten Alkohol war 0·44 Mol pro Liter.) Wie man sieht (Tabellen 6—9) beschleunigt Wasser die Reaktion ziemlich stark. Die Abhängigkeit ist fast genau linear. (Vgl. Tabelle 10.)

Analoge Versuche wurden auch mit Allylbromid ausgeführt. (Kahlbaumsches Präparat, über Chlorcalcium getrocknet, fraktioniert.) Die Geschwindigkeit ist etwa viermal kleiner, die Temperaturabhängigkeit noch etwas grösser als beim Benzylbromid. $A = 4750$. (Tabellen 11—17.)

Zwei Versuche mit Benzylchlorid (Kahlbaumsches Präparat) zeigen, dass dieses etwa fünfundzwanzigmal langsamer reagiert als das Bromid (Tabellen 18, 19).

Tabelle 1.

Benzylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}165$. 65°.

t	c	c'	k
0	0·57	0·57	—
60	5·75	5·79	0·00101
121	10·20	10·30	0·00101
180	14·20	14·36	0·00102
240	17·40	17·61	0·00100
300	20·10	20·35	0·00099
		Mittel	0·00101

Tabelle 2.

Benzylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}0823$. 65°.

t	c	c'	k
0	0·35	0·35	—
66	3·15	3·17	0·00101
119	5·10	5·14	0·00101
179	7·00	7·08	0·00100
239	8·70	8·80	0·00101
		Mittel	0·00101

[1]) Vgl. H. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909) und Habilitationsschrift, Würzburg 1909. — J. Hirniak, Beiträge zur chemischen Kinetik (Lemberg 1911).

Tabelle 3.

Benzylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}161$. 45°.

t	c	k
0	0·80	—
899	10·25	0·000132
1137	12·50	0·000134
1459	15·20	0·000135
0	0·45	—
224	3·10	0·000134
535	6·60	0·000136
	Mittel	0·000134

Tabelle 4.

Benzylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}171$. 25°.

t	c	k
0	—	—
1448	1·90	0·0000137
2901	3·92	0·0000144
4341	5·65	0·0000142
5712	7·25	0·0000142
8603	10·40	0·0000141
	Mittel	0·0000141

Tabelle 5.

Benzylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}0850$. 25°.

t	c	k
0	—	—
1440	1·05	0·0000152
2901	2·00	0·0000148
4350	2·85	0·0000144
5702	3·75	0·0000147
8595	5·30	0·0000145
	Mittel	0·0000147

Tabelle 6.

Benzylbromid. Alkohol abs. (CaO).

$A = 0{\cdot}157$. 65°.

t	c	c'	k
0	1·00	1·00	—
70	5·95	6·08	0·00089
150	10·80	11·18	0·00090
216	14·05	14·60	0·00089
256	15·60	15·96	0·00085
342	18·25	19·07	0·00082
		Mittel	0·00086

Tabelle 7.

Benzylbromid. Wasser. Alkohol.

$A = 0{\cdot}163$. $(H_2O) = 1{\cdot}55$. 65°.

t	c	k
0	1·10	—
60	7·50	0·00129
110	11·90	0·00126
136	14·00	0·00127
173	16·85	0·00129
201	18·40	0·00126
	Mittel	0·00127

Tabelle 8.

Benzylbromid. Wasser. Alkohol.

$A = 0{\cdot}164$. $(H_2O) = 3{\cdot}75$. 65°.

t	c	k
0	1·25	—
60	10·00	0·00182
109	15·95	0·00187
182	22·30	0·00183
216	24·90	0·00185
251	27·00	0·00184
	Mittel	0·00184

Tabelle 9.

Benzylbromid. Wasser. Alkohol.

$A = 0{\cdot}178$. $(H_2O) = 5{\cdot}96$. 65°.

t	c	k
0	1·52	—
58	13·20	0·00241
89	17·60	0·00233
121	21·80	0·00234
145	24·15	0·00228
182	27·20	0·00222
	Mittel	0·00232

Tabelle 10.

Benzylbromid. Wasser. Alkohol.

65°.

(H_2O)	k
—	0·00086
0·44	0·00101
1·55	0·00127
3·75	0·00184
5·96	0·00232

Tabelle 11.

Allylbromid. Alkohol. abs. kfl.

$A = 0{\cdot}330$. 65°.

t	c	c'	k
0	0·42	0·42	—
68	3·45	3·48	0·000246
165	7·45	7·57	0·000242
231	10·00	10·11	0·000239
297	12·50	12·65	0·000241
360	14·70	14·88	0·000237
		Mittel	0·000241

Tabelle 12.

Allylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}165$. 65°.

t	c	c'	k
0	0·27	0·27	—
65	1·67	1·68	0·000237
141	3·30	3·34	0·000243
204	4·55	4·60	0·000241
268	5·75	5·82	0·000239
333	6·90	6·98	0·000237
		Mittel	0·000239

Tabelle 13.

Allylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}301$. 45°.

t	c	k
0	0·20	—
1507	7·65	0·0000296
2793	13·50	0·0000297
4348	19·65	0·0000294
5905	24·90	0·0000287
7197	29·25	0·0000289
	Mittel	0·0000293

Tabelle 14.

Allylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}343$. 25°.

t	c	k
0	0·17	—
1441	1·00	0·00000291
2838	1·80	0·00000293
5779	3·45	0·00000294
7166	4·25	0·00000296
8638	5·15	0·00000302
	Mittel	0·00000295

Tabelle 15.

Allylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0{\cdot}171$. 25°.

t	c	k
0	0·10	—
1442	0·53	0·00000305
2785	0·95	0·00000312
5569	1·80	0·00000318
7091	2·20	0·00000308
8543	2·60	0·00000307
	Mittel	0·00000310

Tabelle 16.

Allylbromid. Alkohol abs. (*CaO*).

$A = 0{\cdot}333$. 65°.

t	c	c'	k
0	0·50	0·50	—
67	3·15	3·21	0·000218
113	5·10	5·21	0·000227
182	7·40	7·62	0·000215
239	9·30	9·51	0·000210
335	12·13	12·77	0·000209
		Mittel	0·000216

Tabelle 17.

Allylbromid. Wasser. Alkohol.

$A = 0{\cdot}321$. $(H_2O) = 3{\cdot}75$. 65°.

t	c	k
0	0·80	—
60	5·65	0·000462
110	9·75	0·000478
185	15·15	0·000473
213	17·15	0·000477
246	19·30	0·000475
	Mittel	0·000473

Tabelle 18.

Benzylchlorid. Alkohol abs. (*CaO*).

$A = 0{\cdot}824$. 65°.

t	c	k
0	1·20	—
91	2·70	0·0000352
204	4·60	0·0000358
293	6·00	0·0000348
372	7·20	0·0000347
423	7·80	0·0000336
	Mittel	0·0000344

Tabelle 19.

Benzylchlorid. Alkohol abs. kfl.

$A = 0.391$. 65°.

t	c	k
0	0.40	—
63	1.70	0.0000440
129	3.00	0.0000450
248	5.10	0.0000427
394	7.80	0.0000426
506	9.80	0.0000423
	Mittel	0.0000433

Tabelle 20.

Benzylbromid. Wasser. Aceton.

$A = 1.614$. $(H_2O) = 4.6$. 65°.

t	c	k
0	0.57	—
60	1.83	0.000058
110	3.00	0.000061
140	3.60	0.000060
210	5.05	0.000060
	Mittel	0.000060

Tabelle 21.

Benzylbromid. Wasser. Aceton.

$A = 1.763$. $(H_2O) = 2.22$. 65°.

t	c	k
0	0.38	—
60	0.80	0.000036
155	1.48	0.000037
255	2.02	0.000033
357	3.17	0.000041
497	4.13	0.000040
	Mittel	0.000037

Tabelle 22.

Benzylbromid. Wasser. Aceton.

$A = 0.793$. $(H_2O) = 4.4$. 65°.

t	c	k
0	0.33	—
60	0.95	0.000059
155	1.80	0.000056
255	2.68	0.000054
361	3.73	0.000056
510	5.03	0.000056
	Mittel	0.000056

Tabelle 23.

Benzylbromid. Alkohol. Aceton.

$A = 1.73$. $(C_2H_5OH) = 2.76$. 65°.

t	c	k
0	0.31	—
87	0.70	0.000019
145	0.99	0.000020
241	1.36	0.000023
326	1.78	0.000023
	Mittel	0.000021

Tabelle 24.

Allylbromid. Wasser. Aceton.

$A = 1.62$. $(H_2O) = 8.7$. 65°.

t	c	k
0	1.05	—
120	4.10	0.0000072
240	7.18	0.0000073
360	10.05	0.0000072
480	13.10	0.0000072
	Mittel	0.0000072

Tabelle 25.

Allylbromid. Wasser. Aceton.

$A = 0.781$. $(H_2O) = 8.9$. 65°.

t	c	k
0	0.78	—
120	2.18	0.0000068
240	3.65	0.0000070
360	4.95	0.0000066
480	6.45	0.0000069
	Mittel	0.0000068

Tabelle 26.

Äthylbromid. Alkohol abs. kfl.

$A = 1.11$. 65°.

t	c	c'	k
0	0.75	0.75	—
91	2.05	2.08	0.0000226
[203	4.40	4.47	0.0000286]
323	5.87	6.01	0.0000260
439	7.32	7.49	0.0000241
493	7.83	7.92	0.0000231
		Mittel	0.0000239

Die starke Beschleunigung der Reaktion durch Wasser legt die Frage nahe, ob es sich hier um einen Einfluss der Änderung des Lösungsmittels handelt, oder ob die Beschleunigung darauf beruht, dass das Wasser selbst sehr schnell mit dem Halogenalkyl reagiert. Um diese Frage direkt zu beantworten, müsste man entweder feststellen, welcher Bruchteil des verschwundenen Halogenalkyls sich in Äther, welcher etwa in Alkohol verwandelt hat, oder ob, bzw. wie viel Wasser verschwunden ist. Auf analytischem Wege lassen sich wohl beide Fragen nicht beantworten, die zweite könnte man vielleicht durch Versuche mit Hydratgleichgewichten entscheiden[1]). Kinetisch müsste sich die Abnahme des Wassergehaltes darin äussern, dass die Konstanten fallenden Gang zeigen. Aber eine Überschlagsrechnung zeigt, dass sich die Genauigkeit der Versuche kaum genügend weit treiben lassen wird, um eine Entscheidung zu ermöglichen.

Dagegen kann man versuchen, durch Messungen in indifferenten Lösungsmitteln die Frage aufzuklären. Wenn hier Wasser viel rascher mit den Halogenalkylen reagiert als Alkohol, darf man wohl annehmen, dass die durch Wasser in Alkohol bewirkte Beschleunigung wenigstens zum Teil auf einer Beteiligung des Wassers an der Reaktion beruht.

Wir haben zu diesem Zweck Versuche in Aceton angestellt. (Aceton aus der Bisulfitverbindung, durch Schütteln mit Kupfersulfat getrocknet, filtriert, destilliert: 769 mm; 56·4°.) Die Tabellen 20—25 zeigen, dass sowohl Wasser als Alkohol in diesem Lösungsmittel ziemlich rasch mit Benzyl- und Allylbromid reagieren. Die unter k gegebenen Konstanten zweiter Ordnung[2]) sind innerhalb eines Versuches konstant. Das beweist aber nichts, weil der relative Umsatz sehr klein ist. Ein Vergleich der Tabellen 20, 21 und 22[3]) zeigt, dass die Konstante unabhängig von der Konzentration des Halogenalkyls ist, nicht aber von der des Wassers. Die Reaktion ist, berechnet nach der van 't Hoffschen Formel, erster Ordnung nach dem Halogenalkyl ($n = 0{\cdot}998$) und anscheinend höherer Ordnung in bezug auf Wasser ($n = 1{\cdot}5$). Aus der ersten Ordnung in bezug auf das Halogenalkyl kann man schliessen, dass sich primär der Alkohol und nicht der Äther bildet, ein Verhalten, das nach allen Analogien zu erwarten war[4]). Was die Ordnung in bezug auf Wasser anbelangt, müssten erst Versuche mit

[1]) Vgl. H. W. Foote u. R. S. Scholes, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1309 (1911).

[2]) Über die Berechnung vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 149 (1909).

[3]) Bei den Tabellen 20—23 bezieht sich c auf 1 ccm Lösung.

[4]) Vgl. z. B. J. W. Mellor, Chemical Statics and Dynamics, S. 54.

kleineren Wasserkonzentrationen angestellt werden, ehe man Schlüsse ziehen kann.

Wie Tabelle 23 zeigt, reagiert Benzylbromid mit Alkohol in Aceton langsamer als mit Wasser. Der Unterschied genügt aber nicht, um die Beschleunigung zu erklären, welche die Reaktion in Alkohol durch kleine Wasserzusätze erfährt. Entweder reagiert also dort Wasser relativ noch schneller (siehe unten) oder es liegt ausserdem ein Lösungsmitteleinfluss vor. Übrigens ist der Versuch 23 nur mit Vorbehalt zu verwerten. Bei Wiederholungen ergaben sich unregelmässige Schwankungen der Werte, die noch nicht aufgeklärt sind. Dass die Reaktion zwischen Aceton und Bromwasserstoff keine Störung verursacht, haben wir durch unabhängige Versuche festgestellt; sie ist viel langsamer als die Hauptreaktion. Es wurde auch versucht, Äther als Lösungsmittel zu verwenden. Aber die Reaktion verläuft hier so langsam (etwa 30mal langsamer als in Aceton), dass auf weitere Messungen vorläufig verzichtet wurde.

Schliesslich wurden auch Versuche mit Äthylbromid angestellt. (Kahlbaumsches Präparat, mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, destilliert: 750 mm, 38·3—38·7°.) Von gesättigten Halogenalkylen wurde

Tabelle 27.

Äthylbromid. Alkohol abs. (*CaO*).

$A = 1{\cdot}17$. 65°.

t	c	c'	k
0	0·28	0·28	—
[129	1·34	1·40	0·0000131]
219	2·94	3·04	0·0000192
313	3·95	4·14	0·0000166
402	4·88	5·10	0·0000180
462	5·50	5·69	0·0000175
		Mittel	0·0000173

Tabelle 28.

Äthylbromid. Alkohol abs. (*CaO*).

$A = 1{\cdot}20$. 45°.

t	c	k
0	—	—
895	1·20	0·00000190
1474	1·96	0·00000196
2460	3·15	0·00000180
2880	3·70	0·00000190
	Mittel	0·00000189

bisher wohl stillschweigend angenommen, dass sie nicht merklich, d. h. mit einer Geschwindigkeit mit Alkohol reagieren, die von viel kleinerer Grössenordnung ist als diejenige der ungesättigten. Wie aber aus den Tabellen 26—28 hervorgeht, ist die Reaktion zwischen Äthylbromid und Alkohol durchaus nicht unmessbar langsam, sondern die Geschwindigkeit ist nur etwa 15mal geringer als beim Allylbromid.

Dieses Resultat steht in Einklang mit den Ergebnissen, welche

Conrad und Brückner[1]) bei der Reaktion zwischen den Halogenalkylen und Alkaliäthylat erhielten. Sie fanden, für das Verhältnis der Geschwindigkeiten Benzyl : Allyl : Äthyl = 120 : 61 : 3·24, also Allyl 19mal schneller als Äthyl.

Die nächstliegende Annahme wäre, dass derartige Geschwindigkeitsverhältnisse identisch sein müssen, d. h., dass sich Stoffe, wenigstens in bezug auf analoge Reaktionen, nach ihrer „Reaktionsfähigkeit" in eine Reihe ordnen lassen, welche unabhängig von der untersuchten Reaktion ist. Diese Erwartung hat sich aber nicht erfüllt. Schon Burke und Donnan[2]) haben darauf hingewiesen, dass sogar die Reihenfolge der Halogenalkyle nicht immer unabhängig von der betrachteten Reaktion ist. Quantitative Übereinstimmung findet fast nie statt. Wir fanden, dass Benzylbromid etwa 25mal so schnell mit Alkohol reagiert als das Chlorid. Conrad und Brückner fanden bei der Ätherbildung in alkalischer Lösung für dieses Verhältnis den Wert 60, Menschutkin[3]) für die Reaktion zwischen Allylhalogeniden und Aminen den Wert 100 und Lulofs[4]) zeigte, dass bei dem Ersatz von Halogenen im Benzolkern durch Oxyalkyl Chlor am schnellsten, Jod am langsamsten reagiert! Mit diesen eigentümlichen Erfahrungstatsachen wird sich jede Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit auseinander setzen müssen.

Was nun die Frage nach dem Mechanismus der Ätherbildung betrifft, hat Acree[5]) gezeigt, dass bei der Reaktion zwischen Halogenalkylen und Alkalialkoholaten sowohl die Alkoxylionen als die undissociierten Alkoholatmoleküle reagieren[6]). Aus der Abhängigkeit der Ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 649 (1889).

[2]) Journ. Chem. Soc. **85**, 555 (1904).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 592 (1890).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 341 (1904).

[5]) Amer. Chem. Journ. **48**, 352 (1912) und frühere Veröffentlichungen.

[6]) Oder wenigstens, dass diese Annahme den Tatsachen quantitativ genügt. Kürzlich hat Snethlage, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 42 (1915) gezeigt, dass die Tatsache, dass man die experimentellen Ergebnisse durch die Annahme simultaner Reaktionen des Halogenalkyls mit den Ionen und den nichtdissociierten Molekülen wiedergeben kann, noch keinen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme bildet. Man gelangt vielmehr zu den von Acree erhaltenen Formeln auch, wenn man, wie es Snethlage tut, für den Zusammenhang zwischen chemischer Wirksamkeit und Konzentration die von Kohlrausch für die Beziehung zwischen molekularer Leitfähigkeit und Konzentration gegebene Beziehung einführt.

Das ist formell zweifellos richtig. Aber die Tatsache, dass die „chemische Wirksamkeit" des Alkalialkoholats bei der Katalyse (der Menthoninversion) von der Konzentration unabhängig ist, bei der Ätherbildung aber nicht, vermag Snethlages Theorie vorläufig nicht zu erklären.

schwindigkeitskonstante von der Verdünnung, welche bereits Conrad und Brückner beobachtet hatten und dem Dissociationsgrad des Alkoholats berechnet Acree die Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Simultanreaktionen:

$$-\frac{d\,(\text{Halogenalkyl})}{dt} = k_i\,(\text{Alkoxylion})\,(\text{Halogenalkyl}) + \\ + k_m\,(\text{Alkoholatmolekül})\,(\text{Halogenalkyl}).$$

Er erhält für die Reaktion zwischen Äthylbromid und Alkaliäthylat (nach Versuchen von Marshall):

$$k_i = 0{\cdot}00576 \quad \text{und} \quad k_m = 0{\cdot}00233.$$

Die Möglichkeit einer Reaktion zwischen dem Halogenalkyl und dem Alkoholmolekül zieht er nicht in Erwägung.

Jedenfalls deutet die Tatsache, dass er für k_i und k_m vorzüglich konstante Werte erhält, bereits darauf hin, dass die Alkoholmoleküle unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen wenn überhaupt, sehr viel langsamer mit dem Halogenalkyl reagieren, als die Alkoholatmoleküle und die Ionen, so dass ihre Beteiligung bei Anwesenheit von Alkoholat sich nicht geltend macht.

Bei der von uns untersuchten Reaktion liegen die Verhältnisse natürlich völlig anders. Die Konzentration der Alkoxylionen im reinen Alkohol ist jedenfalls viel kleiner als diejenige der (einfachen) Alkoholmoleküle. Dadurch kann ein etwaiger Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten ausgeglichen werden, falls nicht überhaupt die Tatsache, dass in Alkoholatlösungen die Beteiligung der (einfachen) Alkoholmoleküle an der Reaktion sich nicht geltend macht, nur darauf beruht, dass hier ihre Konzentration klein ist gegenüber der des Alkoholats. A priori lässt sich also nicht sagen, ob man es hier mit einer Reaktion der Alkoholmoleküle oder der Ionen zu tun hat.

Aber wenn hier die Äthoxylionen wesentlich an der Reaktion beteiligt wären, wäre die Reaktion (scheinbar) nicht erster Ordnung, denn der entstehende Halogenwasserstoff drängt die Dissociation des Alkohols sehr stark zurück, die Konstanten müssten also rasch fallen. Es wurde überdies noch ein Versuch mit einer Lösung von Allylbromid ausgeführt, in welche etwas trockener Chlorwasserstoff eingeleitet worden war. (Tabelle 30. Bei diesem Versuch bedeutet A die Konzentration des Allylbromids für $t = 0$ und in die unter (HCl) gegebene Konzentration des Chlorwasserstoffs ist der Einfachheit halber auch der beim Anwärmen bis zur Entnahme der ersten Probe entstandene Bromwasserstoff miteingerechnet.) Die Konstante ist etwas kleiner als in den

Tabelle 29.

Allylbromid. Wasser. Alkohol.

$A = 0.663$. $(H_2O) = 1.50$. 65°.

t	c	k
0	2.40	—
67	9.60	0.000299
135	17.00	0.000302
177	21.45	0.000303
210	24.70	0.000305
249	28.20	0.000300
	Mittel	0.000302

Tabelle 30.

Allylbromid. Wasser. Alkohol. *HCl.*

$A = 0.703$. $(H_2O) = 1.5$. $HCl = 0.093$. 65°.

t	c	k
0	23.10	—
63	30.20	0.000284
132	37.60	0.000284
176	41.60	0.000277
209	45.15	0.000279
	Mittel	0.000281

Parallelversuchen ohne Chlorwasserstoff (Tabelle 29), aber der Unterschied (6 %) übersteigt kaum die möglichen Versuchsfehler. Jedenfalls wird aber die Ätherbildung im Gegensatz zur Esterbildung nicht durch Säuren beschleunigt.

Auch ein quantitativer Vergleich unserer Zahlen mit denen von Acree zeigt, dass man die Reaktion nicht dem Alkoxylion zuschreiben kann, denn wir hätten dann:

$$-\frac{d(C_2H_5Br)}{dt} = k_i(C_2H_5O')(C_2H_5Br) \quad \text{und} \quad k = k_i(C_2H_5O'),$$

wenn wir unsere Konstante K auf natürliche Logarithmen umrechnen. Für die Konzentration der Alkoxylionen im reinen Alkohol liegen anscheinend keine exakten Angaben vor, aber auf Grund des vorhandenen Materials[1]) kann man mit Sicherheit sagen, dass diese Konzentration kleiner ist als 2.10^{-6}. Man hätte also für den Anfangswert der Konstanten $k < 1.10^{-8}$ und mit fortschreitender Reaktion müsste k weiter fallen. Dagegen ergibt sich für die Reaktion zwischen Äthylbromid und Alkohol, auf 25° und natürliche Logarithmen umgerechnet (vgl. Tabellen 27, 28; $A = 5170$):

$$k = 35.10^{-8}.$$

Es handelt sich also bei der von uns untersuchten Ätherbildung in neutraler, bzw. saurer Lösung praktisch ausschliesslich um eine Reaktion zwischen nicht dissociierten Molekülen[2]).

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 111 (1903); Carrara, Gazz. chim. it. **27**, I, 434 (1897); H. C. Robertson u. S. F. Acree, Journ. Phys. Chem. **19**, 404 (1915); Godlewski, Bull. Ac. Cracovie. Juni 1904.

[2]) Für das Halogenalkyl geht dies — von vornherein wahrscheinlich — ebenfalls aus der Tatsache hervor, dass der entstehende Halogenwasserstoff die Reaktion nicht wesentlich verzögert. Vgl. auch A. Slator, Journ. Chem. Soc. **85**, 1286 (1904).

Man kann aus einem Vergleich unseres k mit dem k_m Acrees nicht ersehen, ob die $(C_2H_5OH)_1$- oder die C_2H_5ONa-Moleküle rascher reagieren, weil in unserem k noch die unbekannte Konzentration der (einfachen) Alkoholmoleküle steckt. Dass nur diese und nicht die Polymeren hier reagieren, ist wohl die naheliegendste Annahme. Wenn die $(C_2H_5OH)_1$-Moleküle ebenso rasch reagieren wie die C_2H_5ONa-Moleküle, müsste die Konzentration der ersteren im Äthylalkohol bei 25° von der Grössenordnung 10^{-4} Mol pro Liter sein. Da ein so kleiner Wert nicht wahrscheinlich ist, wird man wohl vorläufig die Annahme vorziehen, dass die Alkoholmoleküle bedeutend langsamer reagieren als die Alkoholatmoleküle. In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, dass die relativ so starke Beschleunigung der Halogenwasserstoffbildung durch Wasser in Alkohol (verglichen mit den relativen Geschwindigkeiten in Aceton) vielleicht darauf beruht, dass das Wasser sich im Alkohol in verdünnter Lösung, also grösstenteils in monomerem Zustand befindet, der Alkohol selbst aber nicht, so dass hier relativ mehr einfache Wassermoleküle wären als einfache Alkoholmoleküle.

Zusammenfassung.

Es wurde die Ätherbildung in alkoholischen Lösungen von Benzylbromid, Benzylchlorid, Allylbromid und Äthylbromid bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.

Die Reaktion ist erster Ordnung und stark abhängig von der Temperatur. Durch Wasser wird sie beschleunigt. Versuche mit Lösungen in Aceton machen es wahrscheinlich, dass es sich hierbei nur scheinbar um eine Beschleunigung der Ätherbildung, tatsächlich aber um eine Reaktion des Wassers mit dem Halogenalkyl (Alkoholbildung) handelt.

Es liess sich zeigen, dass die Ätherbildung in neutraler bzw. saurer Lösung nicht auf einer Reaktion des Halogenalkyls mit dem Alkoxylion, sondern mit dem undissociierten Alkoholmolekül beruht.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.
April 1916.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; E. H. Büchner, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1917 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr zweitausendzweihundert Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben

per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Dieselben müssen vor dem 1. November 1916 eingelaufen sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",

A. F. Holleman, Vorsitzender.
E. H. Büchner, Schriftführer.

Amsterdam, Mai 1916.

Über die Reaktionen der Ionen und Molekeln von Säuren, Basen und Salzen. I[1]).

Über die Reaktion von Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid in absolutem Äthylalkohol bei 25°.

Von

J. Chandler und **S. F. Acree.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Chemie der Forsterzeugnisse der Universität von Wisconsin.)[2])

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 15.)

Seit einigen Jahren ist in unserem Laboratorium eine ausgedehnte Untersuchung des Mechanismus der Reaktion zwischen Alkylhaloiden und verschiedenen Stoffen, wie Äthylaten, Phenolaten und Urazolsalzen im Gange. Das Problem wurde mittels der Reaktionsgeschwindigkeitsmethoden mit sehr befriedigenden Ergebnissen in Angriff genommen. Die Untersuchung wurde etwas umfangreich, indem sie die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Alkylhaloide und den genauen Mechanismus umfasste, durch welchen die Reaktionen erfolgen.

Wir haben die verschiedenen früher vorgeschlagenen Theorien experimenteller Untersuchung unterworfen und schliesslich gründlich die Frage studiert, ob das Äthylat, Phenolat, Urazolsalz usw. einfach im Ionenzustande sich mit dem Alkylhaloid umsetzt, oder ob sowohl Ionen wie Molekeln nebeneinander reagieren.

$$C_2H_5J + OC_2H_5' \rightarrow (C_2H_5)_2O + J',$$
$$C_2H_5J + NaOC_2H_4 \rightarrow (C_2H_5)_2O + NaJ.$$

---

[1]) Diese Untersuchung wurde mit Hilfe einer von der Carnegie-Institution in Washington gewährten Unterstützung ausgeführt. Die experimentelle Arbeit wurde von Dr. Chandler in der Johns Hopkins-Universität durchgeführt und 1912 als These für den Doktorgrad in Philosophie dort vorgelegt. Dieser Artikel ist ein Auszug aus seiner These, zusammen mit einigen anderen Berechnungen.

S. F. Acree.

[2]) Nach dem Manuskript übersetzt von C. Drucker.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich hauptsächlich mit dieser letzten Frage.

Zur Untersuchung kamen Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid. und die Reaktion wurde in absolutem Äthylalkohol bei 25° in Konzentrationen zwischen $\frac{n}{4}$ und $\frac{n}{64}$ verfolgt. Die Ergebnisse scheinen sehr bestimmt die Tatsache festzustellen, dass in Reaktionen dieses Typus sowohl das Ion wie die Salzmolekel nebeneinander mit dem Alkylhaloid reagieren, jedes mit seiner eigenen charakteristischen Geschwindigkeit. Dass Salzmolekeln reagieren können, wurde zuerst 1907 von Acree und Johnson[1]) in ihrer Untersuchung der Umlagerung von Acetylchloraminobenzol durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure festgestellt.

Das Studium der Reaktion zwischen 1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid wurde 1905 von Brunel und Acree[2]) in 50 %iger Alkohollösung bei 25° begonnen. Indessen war diese Untersuchung nur vorläufig und ergab keine definitiven Schlüsse.

Später wurde das Problem in grösserem Umfange von Shadinger und Acree[3]) aufgenommen. Ihr Zweck war ein doppelter: Zunächst so weit als möglich den genauen Mechanismus der Reaktion zu bestimmen und sodann die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Alkylhaloide unter Variierung der Alkylgruppe sowohl wie des Halogens festzustellen. Diese Untersuchung wurde an Lösungen in 50 %igem Alkohol bei 25 und 50° angestellt. Sie gingen die verschiedenen für den Mechanismus solcher Umsetzungen früher vorgeschlagenen Theorien durch: 1. die Dissociationstheorie von Lobry de Bruyn und Steger, 2. Nefs Theorie des zweiwertigen Kohlenstoffs und 3. die Theorie der komplexen Kationen von Euler; ihre Resultate stimmten mit keiner dieser Theorien überein. Sie kamen zu dem Schlusse, dass die Alkyljodidmolekel mit dem Urazol möglicherweise unter Bildung eines unbeständigen intermediären Ions vom Typ $C_2H_5J.OH'$ reagiert, untersuchten nicht ausführlich die Frage, ob sowohl Ion wie Molekel reagiere, entschieden sich aber auf Grund der damaligen Daten der Leitfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit dafür, dass die mit dem Alkylhaloid reagierenden Stoffe hauptsächlich die Urazolionen seien. Ihre zweite Aufgabe, die Untersuchung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Alkylhaloide, wurde gründlich in Angriff genommen.

[1]) Amer. Chem. Journ. **37**, 410; **38**, 258 (1907).
[2]) Amer. Chem. Journ. **43**, 550 (1910).
[3]) Amer. Chem. Journ. **39**, 226 (1908).

Es fand sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten für die untersuchten 25 verschiedenen Haloide stark variierten, indem eine Differenz der Konstitution auch eine Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit ergab. Im allgemeinen fand sich für das sekundäre Alkylhaloid geringere Reaktivität als für das primäre, und für das tertiäre noch kleinere als für das sekundäre.

Die Frage, ob Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol sowohl als Ion wie als Molekel reagiert, wurde systematisch zuerst von Nirdlinger, Rogers und Acree[1]) im Mai 1908 gelöst. Sie arbeiteten bei 25° mit Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Alkyljodid in absolutem Alkohol; und diese Stoffe kamen auch in der gegenwärtigen Arbeit in verschiedenen Konzentrationen und unter wenig abweichenden Bedingungen zur Anwendung. Sie benutzten Konzentrationen zwischen 0·3- und 0·025-Normalität und verfolgten den Reaktionsablauf mittels Titration des Reaktionsgemisches am Ende eines Zeitabschnittes T durch eine Jodstandardlösung, also durch Messung der Menge des unverändert vorhandenen Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazols. Die Anfangskonzentration des Stoffs wurde gleichfalls durch Titration mit denselben Jodlösungen bestimmt. Die so erhaltenen Zahlen wurden in die allgemeine Gleichung:

$$K_N = V K_V = K_i L + K_m (1 - L)$$

eingeführt, die von Acree für die simultane Reaktion von Ionen und Molekeln in solchen Fällen entwickelt worden ist, und die resultierenden Gleichungen zugleich nach K_i und K_m aufgelöst. Die ermittelten Werte waren gut konstant, und es wurden als Mittelwerte $K_i = 0{\cdot}435$ und $K_m = 0{\cdot}17$ erhalten. Das ergibt das Verhältnis $K_i : K_m = 2{\cdot}5$. Mit anderen Worten, die 1-Phenyl-3-Thiourazolanionen reagieren 2·5-mal so schnell wie die Molekeln des Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazols. Von den erhaltenen Ergebnissen kamen Nirdlinger und Rogers zu dem Schlusse, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion eine Funktion sowohl der Urazolionen wie des nichtionisierten Urazolsalzes sei, wie folgt:

$$C_8H_6N_3OS' + C_2H_5J \rightarrow C_8H_6N_3OSC_2H_5 + J',$$
$$C_8H_6N_3OSNa + C_2H_5J \rightarrow C_8H_6N_3OSC_2H_5 + NaJ.$$

Die gegenwärtige Untersuchung ist eine genauere Bestätigung der Arbeit von Nirdlinger und Rogers an den gleichen Stoffen Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid. Es wurde mit Konzentrationen von $\frac{n}{4}$, $\frac{n}{8}$, $\frac{n}{16}$, $\frac{n}{32}$ und $\frac{n}{64}$ in absolutem Äthylalkohol bei 25° gearbeitet. Die Arbeitsmethode ist im experimentellen Teile ausführlich

[1]) Amer. Chem. Journ. **49**, 116 (1913).

beschrieben. Zu den Viertel-, Achtel- und Sechzehntelnormallösungen wurden äquivalente Mengen von Urazolsalz und Alkylhaloid verwendet, und die Geschwindigkeitskonstante ergab sich durch Einsetzung der Daten in die Gleichung:

$$\frac{K_N}{V} = K_v = \frac{1}{T} \cdot \frac{x}{A-x}.$$

Bei sehr verdünnten Lösungen dagegen, $\frac{n}{32}$ und $\frac{n}{64}$, kam $\frac{n}{8}$, Äthyljodid zur Verwendung, und die erhaltenen Zahlen wurden in die allgemeinere Formel:

$$\frac{K_N}{V} = K_v = \frac{A}{(B-A)} \cdot \frac{1}{0{\cdot}4343} \cdot \frac{1}{T} \cdot \log \frac{A(B-x)}{B(A-x)}$$

eingesetzt, in der A oder $\frac{1}{V}$ die Anfangskonzentration des Urazolsalzes und B die des Alkylhaloides darstellen. Der Überschuss von Alkylhaloid diente dem doppelten Zwecke, die Reaktion zu beschleunigen und den Fehler möglichst zu vermindern, der vom Verlust an dem flüchtigen Alkylhaloid durch Verdampfen während der Bereitung der Lösungen verursacht wird. Die Einzelwerte von K_v jeder Reihe zeigten gute Übereinstimmung und die Mittelwerte von Doppelserien wichen im allgemeinen um 1% voneinander ab. Für K_N war die Übereinstimmung natürlich die gleiche. Der Wert von K_N wächst stufenweise von $\frac{n}{4}$- bis zu $\frac{n}{64}$-Lösungen, wie nach den Ergebnissen von Nirdlinger und Rogers zu erwarten.

Die Leitfähigkeitsmessungen der Lösungen des Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazols von den in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen wurden von Dr. H. C. Robertson jr. ausgeführt. Aus diesen Werten wurden die Ionenkonzentration α und die Konzentration der Molekeln $1-\alpha$ berechnet.

Die für K_N, α und $1-\alpha$ erhaltenen Werte wurden in die Gleichungen:

$$K_{N_1} = K_i \cdot \alpha_1 + K_m(1-\alpha_1),$$
$$K_{N_2} = K_i \cdot \alpha_2 + K_m(1-\alpha_2) \text{ usf.}$$

eingesetzt und die resultierenden Gleichungen simultan nach K_i und K_m aufgelöst. Um möglichst viele Einzelwerte zu erhalten, verglich man jede Gleichung mit jeder anderen. Die für K_i erhaltenen Werte schwanken zwischen 0·43 und 0·50, die von K_m von 0·13 bis 0·18. Dies liefert der Bruch $K_i : K_m = 2{\cdot}9$; die Anionen des Natrium-

1-Phenyl-3-Thiourazols reagieren also 2·9mal so schnell mit Äthyljodid als die Molekeln. Nirdlinger und Rogers erhielten $K_i = 0{\cdot}435$, $K_m = 0{\cdot}17$ und $K_i : K_m = 2{\cdot}5$. Wie man sieht, stimmen diese Werte sehr nahe mit den hier erhaltenen überein. Wenn man die Mittelwerte von K_i und K_m und die verschiedenen Werte von α_1, α_2 usw. in die vorstehenden Gleichungen einführt, erhält man „berechnete" Werte von K_N, die in Tabelle 14 mit den „gefundenen" verglichen sind. Diese stimmen ersichtlich sehr gut überein, indem der experimentelle Fehler im Mittel 1% nicht erreicht. Der geringe Unterschied zwischen unseren Werten und denen von Nirdlinger und Rogers beruht wahrscheinlich auf der Verschiedenheit der Herstellungsweise der Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazollösungen.

Nirdlinger und Rogers verwendeten zur Herstellung der Lösungen kristallisiertes Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, das zwei Mole, 20·07%, Kristallwasser enthält. In der vorliegenden Arbeit wurde, wie im experimentellen Teile beschrieben wird, das Natriumsalz durch Behandlung gewogener Mengen von 1-Phenyl-3-Thiourazol mit der berechneten Menge sorgfältig eingestellten Natriumäthylats in absolutem Alkohol gewonnen. So erhielt man praktisch wasserfreie Lösungen, während die von Nirdlinger und Rogers beträchtliche Mengen Wasser enthielten, besonders die höher konzentrierten. Ob jener Unterschied in den Resultaten ganz auf der Gegenwart von Wasser beruht, wird demnächst untersucht werden.

Die Frage der relativen Reaktion von Ionen und Molekeln wurde weiterhin durch Verwendung von Natriumphenolat und Natriumäthylat mit Methyl- und Äthyljodid und mit Benz- und Acetimidoester studiert. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen genau mit den aus dieser Untersuchung gewonnenen. In allen Fällen wurden für K_i und K_m gute Konstante gefunden. In einigen Umsetzungen reagiert das Ion vielmal so schnell als die Molekel, während bei den chemischen Veränderungen von Imidoestern die Reaktionsgeschwindigkeiten von Äthylkationen und Molekeln nahezu einander gleich sind. Die Werte der für verschiedene Stoffe erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 24 mitgeteilt.

Salzkatalyse.

Die Theorie, dass sowohl Ionen wie Molekeln des Urazolsalzes mit dem Äthyljodid reagieren, wurde durch unsere Arbeit auf anderem Wege bestätigt. Acree entwickelte die Theorie, dass der durch zugesetztes Salz bewirkte „normale Salzeffekt" einfach von der Ionisationsveränderung des reagierenden Salzes herrührt, während ein „abnormer

Salzeffekt" auch durch Bildung von Doppelverbindungen, Änderung der Ionisation und der Ionisationskraft des Lösungsmittels und Ausleseeffekte hervorgerufen werden kann. Wir haben die Wirkung von zugesetztem Natriumjodid auf die Reaktion zwischen Äthyljodid und Natriumthiourazol untersucht, und die Ergebnisse zeigen klar, dass der „Salzeffekt" oder die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nahe übereinstimmt mit derjenigen Wirkung, die sich aus der Ionisationsveränderung des Natriumthiourazols durch Natriumjodid berechnet. Eine Betrachtung der Tabellen 15 bis 22 zeigt, dass die „gefundenen" und die „berechneten" Werte von K_N sehr nahe mit der Theorie übereinstimmen. Die berechneten Werte von K_N wurden auf Grund von Arrhenius' Isohydrieprinzip erhalten, wonach in einer Lösung von $\frac{n}{64}$-Natriumjodid und $\frac{n}{64}$-Natriumthiourazol die Ionisation des Natriumthiourazols der von $\frac{n}{32}$-Lösung dieses Salzes allein praktisch gleich ist, und dass in einer Lösung von $\frac{n}{32}$-Natriumthiourazol und $\frac{3n}{64}$-Natriumjodid die Ionisation des Urazolsalzes der einer $\frac{n}{16}$-Lösung dieses Salzes allein praktisch gleichkommt.

Es sei daran erinnert, dass eine „normale Salzkatalyse" von Marshall, Harrison und Acree[1]) bei dem Zusetzen von Natriumjodid zu Natriumäthylat, Acetonitril und Benzonitril in Alkohol gefunden wurde, ferner in Acrees[2]) Neuberechnungen der Untersuchung von Lobry de Bruyn, Steger und Lulofs über den Zusatz von Natriumnitrit und Natiumacetat zu Natriumäthylat und Orthodinitrobenzol und in den Berechnungen der Originalzahlen von Stieglitz über die Hydrolyse von Imidoesterzahlen durch Acree und Myers[3]). In einer grossen Zahl anderer von uns studierter Fälle lag auch ein „abnormer Salzeffekt" vor. Diese Untersuchung einer Salzkatalyse wird fortgesetzt werden.

Es kann demnach behauptet werden, dass alle bis jetzt erhaltenen Resultate völlig in Übereinstimmung mit der Theorie stehen, dass in Umsetzungen des untersuchten Typs Ion und Molekel nebeneinander reagieren, jedes mit seiner eigenen charakteristischen Geschwindigkeit.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **49**, 396, 403, 404 (1913).
[2]) Amer. Chem. Journ. **37**.
[3]) Amer. Chem. Journ. **48**, 369 (1912).

Experimentelles.

Die Büretten, Flaschen usw. wurden auf das Mohrsche Liter bei 20° bezogen. Das 1-Phenyl-3-Thiourazol wurde nach der früher von dem einen von uns entwickelten Methode dargestellt, der absolute Äthylalkohol nach dem bereits benutzten Verfahren. Er enthielt 0·01 bis 0·03 % Wasser. Rohes Jodäthyl wurde über Phosphorpentoxyd destilliert und sehr sorgfältig fraktioniert, unter Verwendung eines genau kalibrierten Thermometers. Es wurde eine unter 760 mm bei 72·42° bis 72·44° siedende Fraktion erhalten, und diese benutzt.

Darstellung der Lösungen.

Bei der Herstellung einer Äthyljodidlösung wurde stets mit 0·1 % Überschuss gearbeitet. Das Volumen der nötigen Menge wurde berechnet und das demgemäss eingeführte Volumen durch Wägung bestätigt. Die Flasche kam in das 25°-Bad und blieb darin zur Erreichung konstanter Temperatur, dann wurde soviel Alkohol zugesetzt, dass das gewünschte dem Gewicht des Jodäthyls entsprechende Volumen erreicht wurde.

Jede dargestellte Thiourazolprobe wurde analysiert und der Gehalt an reinem Thiourazol bestimmt. Bei der Herstellung der Urazollösungen wurde das der gewünschten Menge reinen Stoffs entsprechende Gewicht genommen. Die Reinheit des im Laufe dieser Untersuchung dargestellten Thiourazols schwankte zwischen 94·1 und 98·5 %. Zwecks Reinheitsbestimmung einer Probe des 1-Phenyl-3-Thiourazols wurden etwa 200 mg trockner Substanz ausgewogen, in Alkohol gelöst und mit Natron unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Dann wurden 200 ccm Wasser und etwa 5 ccm 1 %iger filtrierter Stärkelösung zugesetzt, und die Lösung mittels einer Standardlösung von Jod in Jodkalium titriert, bis eine deutlich blaue Farbe, die mehrere Sekunden bestehen blieb, erhalten wurde. Die Farbe lässt sehr rasch nach, und es erfordert etwas Übung, gute Resultate zu erhalten, doch arbeitet die Methode bei einiger Übung sehr befriedigend. Man braucht viel mehr Stärke als bei der gewöhnlichen Thiosulfat-Jodlösung oder anderen klaren Lösungen, da der Bisulfidniederschlag die Farbe etwas verdunkelt. Die Berechnungen gründeten sich auf folgende Reaktionen:

$$2C_8H_6N_3OSNa + J_2 = C_{16}H_{12}N_6O_2S_2 + 2NaJ.$$

Mit anderen Worten: ein Atom Jod ist äquivalent einem Mol 1-Phenyl-3-Thiourazol. Die Jodlösung wurde gegen Natriumthiosulfatlösung titriert, die ihrerseits gegen gewogene Mengen reinen Jods ein-

gestellt war. Das zur Einstellung verwendete Jod war einmal von Kaliumjodid sublimiert und dann nochmals sublimiert. Bei der Bereitung von Lösungen kam chemisch reines umsublimiertes Jod zur Verwendung.

Zur Darstellung des Urazolsalzes wurde eine Lösung von Natriumäthylat durch Auflösen von metallischem Natrium in kaltem absolutem Alkohol bereitet, zu solcher Konzentration, dass, wenn 25 oder 50 ccm in eine 100 ccm-Flasche gebracht wurden, nur wenige Kubikzentimeter Alkohol über die Marke zugefügt werden mussten, um die gewünschte Normalität zu ergeben. Genau ermittelt wurde die Konzentration durch Titration mit $\frac{n}{5}$ *HCl* und Methylorange. Das der verlangten Normalität in diesem Volumen entsprechende Gewicht 1-Phenyl-3-Thiourazol wurde berechnet, durch den Prozentwert der Reinheit des benutzten Urazols dividiert, und diese Menge, vermehrt um 0·5 mg für Verlust beim Übertragen, ausgewogen und in eine 100 ccm-Flasche mittels Glanzpapier und Kamelhaarpinsel eingeführt. Dann wurden 25 oder 50 ccm — je nach dem Falle — Äthylatlösung und Alkohol bis nahe zur Marke zugesetzt. Nachdem die Lösung 25° erreicht hatte, wurde mit Alkohol bis zum verlangten Volumen aufgefüllt. Wie oben erwähnt, wurden die Urazollösungen auf der Basis der reinen Substanz hergestellt. Nach früherer Untersuchung der Alkylation von Urazolsalzen war anzunehmen, dass die anwesende Verunreinigung, wahrscheinlich hauptsächlich das entsprechende Disulfid, die Reaktion nicht stören würde; und das wurde auch gefunden, da sich gute Übereinstimmung der Konstanten ergab, wenn Urazol verschiedener Reinheit zur Herstellung der Lösungen benutzt wurde.

Verlauf einer Versuchsreihe.

Nach Herstellung der Lösungen in der nötigen Konzentration wurden Mengen von 10 ccm der Urazollösung mittels einer Pipette in kleine Flaschen gebracht, diese mit Korken verschlossen und in das 25°-Bad gebracht. Zugleich wurden zwei solche Mengen in Bechergläser pipettiert, mit 200 ccm Wasser und etwa 5 ccm Stärkelösung versetzt und mit den Jodnormallösungen titriert. Der Mittelwert beider Titrationen wurde als die Anfangskonzentration A des Urazols angenommen. Mit anderen Worten, die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sind in Kubikzentimeter Jodlösung ausgedrückt. Für die höheren Konzentrationen wurde $\frac{n}{10}$-Jodlösung benutzt und für die höchst ver-

dünnten $\frac{n}{20}$- und $\frac{n}{30}$-Lösungen. Wenn die Temperatur der Urazollösungen in den Flaschen 25° erreicht hatte, wurden mittels der besonderen Pipette 10 ccm Mengen der Äthyljodidlösungen eingeführt. Als Beginn der Reaktion wurde der Zeitpunkt gewählt, zu dem die Hälfte der Lösung eingelaufen war.

Jede Röhre wurde so gefüllt, einige Male geschüttelt und so schnell wie möglich in das Bad zurückgebracht unter Notierung der Zeit. Nach passenden Intervallen — von der Füllungszeit an — wurden die Röhren aus dem Bad genommen und in 200 ccm Wasser entleert, unter sorgfältigem Nachspülen der an Rohr und Korb hängen gebliebenen Flüssigkeit in das Becherglas. Nach Zufügung von Stärke wurde die Lösung mit derselben Jodlösung titriert, die zur Bestimmung von A gedient hatte. Die Zahl der nötigen Kubikzentimeter ist $A - x$. Der Endpunkt liess sich, wenn genügend Stärke genommen wurde, sehr genau bestimmen.

Bei einigen $\frac{n}{32}$- und $\frac{n}{64}$-Lösungen wurde $\frac{n}{8}$-Äthyljodid genommen, um die Reaktionsgeschwindigkeit und die Messgenauigkeit zu erhöhen. In diesen Fällen reagierte der grosse Überschuss von Äthyljodid mit dem Indikator, und der Umschlag zeigte sich durch Rosafarbe an, statt des gewöhnlichen blauen Farbtons. Im allgemeinen wurden für jede Reihe sechs Röhren angesetzt, und die Zeiten waren 10, 20, 30, 45, 60, 75 Minuten. Bei den Versuchen über Salzkatalyse wurde das feste wasserfreie Jodnatrium in die Flasche gebracht, in der die Alkylhaloid- oder die Urazollösung hergestellt worden war.

Die folgenden Tabellen zeigen die erhaltenen Konstanten.

Tabelle 1.

0·25-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·25-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 52{\cdot}86$.

T	$A - x$	x	K_V
10	33·79	19·07	0·0564
20	24·49	28·37	0·0579
45	15·09	37·37	0·0556
60	12·09	40·77	0·0562
75	10·20	42·66	0·0558

Mittel $K_V = 0{\cdot}0564$

$K_N = 0{\cdot}226$

Tabelle 2.

0·25-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·25-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 52{\cdot}51.$

T	$A-x$	x	K_V
10	33·53	18·98	0·0566
20	24·51	28·00	0·0571
30	19·24	33·27	0·0576
50	13·73	38·78	0·0565
60	12·02	40·49	0·0561
		Mittel	$K_V = 0{\cdot}0568$
			$K_N = 0{\cdot}227$

Tabelle 3.

0·125-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·125-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 26{\cdot}30.$

T	$A-x$	x	K_V
10	19·98	6·32	0·03163
20	16·02	10·28	0·03208
30	13·37	12·93	0·03224
45	10·76	15·54	0·03209
60	9·00	17·30	0·03204
90	6·76	19·54	0·03212
		Mittel	$K_V = 0{\cdot}03203$
			$K_N = 0{\cdot}256$

Tabelle 4.

0·125-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·125-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 26{\cdot}50.$

T	$A-x$	x	K_V
10	19·98	6·52	0·03263
19·83	16·10	10·40	0·03257
30	13·40	13·10	0·03259
40	11·55	14·95	0·03236
50	10·21	16·29	0·03191
60	9·09	17·41	0·03192
		Mittel	$K_V = 0{\cdot}03233$
			$K_N = 0{\cdot}259$

Tabelle 5.

0·0625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·0625-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 13{\cdot}26.$

T	$A-x$	x	K_V
10	11·19	2·07	0·01850
20	9·71	3·55	0·01828
30	8·58	4·68	0·01818
45	7·36	5·90	0·01781
60	6·40	6·86	0·01774
75	5·69	7·57	0·01778
90	5·10	8·16	—
		Mittel	$K_V = 0{\cdot}01805$
			$K_N = 0{\cdot}289$

Tabelle 6.

0·0625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·0625-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 13{\cdot}26$.

T	$A-x$	x	K_V
10	11·24	2·02	0·01797
20	9·72	3·54	0·01821
30	8·58	4·68	0·01818
45	7·29	5·97	0·01820
60	6·35	6·91	0·01814
75	5·61	7·65	0·01818
		Mittel	$K_V = 0{\cdot}01815$
			$K_N = 0{\cdot}290$

Tabelle 7.

0·03125-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·03125-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 6{\cdot}64$.

T	$A-x$	x	K_V
10	6·04	0·60	0·00993
20	5·56	1·08	0·00971
30	5·11	1·53	0·00998
45	4·60	2·04	0·00986
60	4·19	2·45	0·00975
75	3·89	2·75	0·00943
90	3·60	3·04	0·00938
		Mittel	$K_V = 0{\cdot}00972$
			$K_N = 0{\cdot}311$

Tabelle 8.

0·03125-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·125-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 20{\cdot}16$. $B = 80{\cdot}64$.

T	$A-x$	$B-x$	x	K_V
10	13·81	74·24	6·35	0·00988
20	9·76	70·24	10·40	0·00979
30	6·91	66·39	13·25	0·00974
40	5·01	64·49	15·15	0·00974
50	3·55	63·03	16·61	0·00994
60	2·72	62·20	17·44	0·00968
			Mittel	$K_V = 0{\cdot}00979$
				$K_N = 0{\cdot}313$

Tabelle 9.

0·015625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·125-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 9{\cdot}81$. $B = 78{\cdot}48$.

T	$A-x$	$B-x$	x	K_V
10	6·49	75·16	3·32	0·00528
20	4·37	73·04	5·44	0·00526
30	2·93	71·60	6·88	0·00532
40	2·00	70·67	7·81	0·00531
50	1·43	70·10	8·38	0·00518
60	1·03	69·70	8·78	0·00508
			Mittel	$K_V = 0{\cdot}00524$
				$K_N = 0{\cdot}335$

Tabelle 10.

0·015625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und 0·125-norm. Äthyljodid bei 25°.

$A = 14{\cdot}42$. $B = 115{\cdot}36$.

T	$A-x$	$B-x$	x	K_V
10	9·54	110·48	4·88	0·00528
20	6·40	107·34	8·02	0·00529
30	4·32	105·26	10·10	0·00530
45	2·50	103·44	11·92	0·00522
60	1·47	102·41	12·95	0·00515
75	0·90	101·84	13·52	(0·00611)
			Mittel	$K_V = 0{\cdot}00525$
				$K_N = 0{\cdot}336$

Tabelle 11.

K_V und K_N für Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid bei 25°.

V	K_V	Mittel	K_N	Mittel
4	0·0564	0·0566	0·226	0·2265
4	0·0568		0·227	
8	0·03203	0·03218	0·256	0·2575
8	0·03233		0·259	
16	0·01805	0·01809	0·289	0·2895
16	0·01815		0·290	
32	0·00972	0·00976	0·311	0·3120
32	0·00979		0·313	
64	0·00524	0·005245	0·335	0·3355
64	0·00525		0·336	

Tabelle 12.

Ionisation von Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol bei 25°.

V	α	$1-\alpha$
4	0·248	0·752
8	0·334	0·666
16	0·421	0·579
32	0·514	0·486
63	0·607	0·393

Tabelle 13.

K_i und K_m für Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid bei 25°.

V	K_i	K_m
$V = 4 : V = 8$	0·4975	0·1371
$V = 4 : V = 16$	0·5003	0·1362
$V = 4 : V = 32$	0·4685	0·1467
$V = 4 : V = 64$	0·4540	0·1512
$V = 8 : V = 16$	0·5024	0·1346
$V = 8 : V = 32$	0·4591	0·1563
$V = 8 : V = 64$	0·4477	0·1620
$V = 16 : V = 32$	0·4295	0·1876
$V = 16 : V = 64$	0·4337	0·1837
$V = 32 : V = 64$	0·4326	0·1845
Mittel	0·4625	0·1579

Tabelle 14.

K_N berechnet und gefunden für Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid bei 25°.

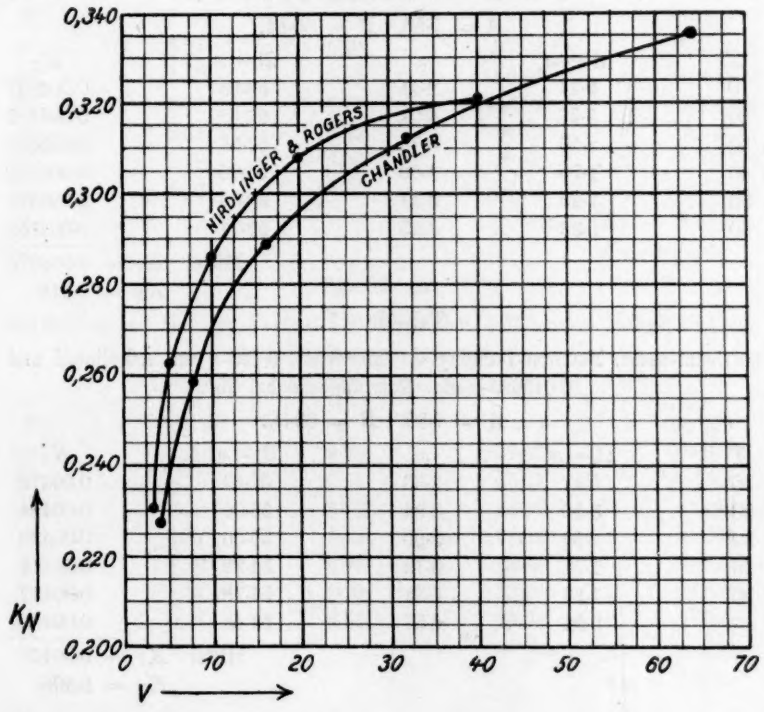
V	K_N gef.	K_N ber.	Fehler in Prozent
4	0·2265	0·2334	— 3·04
8	0·2575	0·2595	— 0·77
16	0·2895	0·2861	+ 1·18
32	0·3120	0·3144	— 0·76
64	0·3355	0·3428	— 2·17

Tabelle 15.

Anteile der Ionen und Molekeln an der Reaktion.

V	Reaktionsbruchteile entsprechend $K_i L$	Reaktionsbruchteile entsprechend $K_m(1-L)$
4	0·489	0·511
8	0·592	0·408
16	0·677	0·323
32	0·752	0·248
64	0·815	0·185

In der Figur ist ein Satz Kurven dargestellt, die die Werte von K_n bei verschiedenen Konzentrationen nach Nirdlinger und Rogers und die von Chandler erhaltenen Werte zeigen. Man sieht, dass diese



beiden Kurven nicht identisch sind, aber doch einander sehr nahe liegen. Dies kommt daher, dass die von Nirdlinger und Rogers benutzten Lösungen Wasser enthielten, dessen Menge zwischen 0·15% und 1·2% wechselte. Dr. Julia P. Harrison hat gezeigt, dass die Gegenwart von Wasser in ähnlichen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit verändert. Eine Korrektur dafür wird später angebracht werden, wenn die weitere Untersuchung dieses Problems beendet ist.

Salzkatalyse.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate mitgeteilt, die sich bei Zufügung von Natriumjodid zu $\frac{n}{64}$- und $\frac{n}{32}$-Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid ergaben. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr nahe gleich der unter der Annahme berechneten, dass die Abnahme hauptsächlich auf der Veränderung der Ioni-

Tabelle 16.

0·015625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, 0·125-norm. Äthyljodid und 0·015625-norm. Natriumjodid bei 25°.

$A = 7{\cdot}58$. $B = 60{\cdot}64$.

T	$A-x$	x	$B-x$	K_V
10	5·17	2·41	58·23	0·004887
20	3·56	4·02	56·62	0·004907
30	2·50	5·08	57·56	0·005034
40	1·78	5·88	58·76	0·005062
50	1·29	6·29	59·35	0·004998
60	0·93	6·65	59·71	0·004959

Mittel $K_V = 0{\cdot}004975$

$K_N = 0{\cdot}318$

Tabelle 17.

0·015625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, 0·125-norm. Äthyljodid und 0·015625-norm. Natriumjodid bei 25°.

$A = 7{\cdot}50$. $B = 60{\cdot}00$.

T	$A-x$	x	$B-x$	K_V
10	5·17	2·33	57·67	0·00475
20	3·56	3·94	56·06	0·00484
30	2·50	5·00	55·00	0·00482
40	1·78	5·72	54·28	0·00478
50	1·29	5·21	54·79	0·00477
60	0·93	6·57	53·43	0·00469

Mittel $K_V = 0{\cdot}00478$

$K_N = 0{\cdot}306$

sation des Natriumurazols durch das zugesetzte Jodnatrium beruht. Diese Ionisationsänderung ist auf Grund von Arrhenius' Theorie der isohydrischen Lösungen berechnet.

Tabelle 18.

0·015625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, 0·125-norm. Äthyljodid und 0·015625-norm. Natriumjodid bei 25°.

$A = 7{\cdot}50$. $B = 60{\cdot}00$.

T	$A-x$	x	$B-x$	K_V
10	5·10	2·40	57·60	0·004927
20	3·50	4·00	56·00	0·004951
30	2·47	5·03	54·97	0·004875
40	1·73	5·77	54·23	0·004877
50	1·27	6·23	53·77	0·004763

Mittel $K_V = 0{\cdot}00488$

$K_N = 0{\cdot}312$

Tabelle 19.

0·015625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, 0·125-norm. Äthyljodid und 0·046875-norm. Natriumjodid.

$A = 7{\cdot}46$. $B = 59{\cdot}68$.

T	$A-x$	x	$B-x$	K_V
10	5·24	2·22	57·46	0·004505
20	3·70	3·76	55·92	0·004542
30	2·71	4·75	54·93	0·004427
40	2·01	5·45	54·23	0·004342
50	1·46	6·00	53·68	0·004358
60	1·10	6·36	53·32	0·004290

Mittel $K_V = 0{\cdot}004411$

$K_N = 0{\cdot}282$

Tabelle 20.

0·015625-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, 0·125-norm. Äthyljodid und 0·046875-norm. Natriumjodid.

$A = 7{\cdot}46$. $B = 59{\cdot}68$.

T	$A-x$	x	$B-x$	K_V
10	5·20	2·26	57·42	0·00458
20	3·75	3·71	55·97	0·00445
30	2·70	4·76	54·92	0·00444
40	1·97	5·49	54·19	0·00441
50	1·45	6·01	53·67	0·00438
60	1·07	6·39	53·29	0·00435
70	0·81	6·65	53·03	0·00429

Mittel $K_V = 0{\cdot}00441$

$K_N = 0{\cdot}282$

Tabelle 21.

0·03125-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, 0·125-norm. Äthyljodid und 0·03125-norm. Natriumjodid bei 25°.

$A = 15{\cdot}09$. $B = 60{\cdot}36$.

T	$A-x$	x	$B-x$	K_V
10	10·77	4·32	56·04	0·00877
20	7·88	7·21	53·15	0·00874
30	5·70	9·30	50·97	0·00894
40	4·27	10·82	49·54	0·00887
50	3·17	11·92	48·44	0·00894
60	2·40	12·69	47·67	0·00890
70	1·83	13·26	47·10	0·00884
			Mittel	$K_V = 0{\cdot}00885$
				$K_N = 0{\cdot}283$

Tabelle 22.

0·03125-norm. Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, 0·125-norm. Äthyljodid und 0·03125-norm. Natriumjodid bei 25°.

$A = 15{\cdot}04$. $B = 60{\cdot}16$.

T	$A-x$	x	$B-x$	K_V
10	10·71	4·33	55·83	0·00883
20	7·73	7·31	52·85	0·00893
30	5·75	9·29	50·87	0·00882
40	4·26	10·78	49·38	0·00887
50	3·19	11·85	48·31	0·00888
60	2·44	12·60	47·50	0·00879
			Mittel	$K_V = 0{\cdot}00885$
				$K_N = 0{\cdot}283$

Tabelle 23.

„K_N berechnet“ und „K_N gefunden“ für Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol, Äthyljodid und Natriumjodid bei 25°.

Konz. von Natrium-Thiourazol	Konz. von Äthyl-jodid	Konz. von Natrium-jodid	K_N gef.	K_N ber.	Fehler in Prozent
N/64	N/8	Null	0·335	0·343	−2·3
N/64	N/8	N/64	0·318	0·314	+1·2
N/64	N/8	N/64	0·306	0·314	−2·5
N/64	N/8	N/64	0·312	0·314	−0·6
N/64	N/8	3N/64	0·282	0·286	−1·4
N/64	N/8	3N/64	0·282	0·286	−1·4
N/32	N/8	Null	0·312	0·314	−0·6
N/32	N/8	N/32	0·283	0·286	−1·1
N/32	N/8	N/32	0·283	0·286	−1·1

Tabelle 24.

Simultane Reaktionen von Ionen und Molekeln.

Substanzen	Temperatur	K_i	K_m	$K_i : K_m$
C_6H_5ONa und CH_3I	25°	0·0282	0·00474	5·95
C_6H_5ONa und CH_3I	35	0·091	0·0131	6·74
C_2H_5ONa und CH_3I	25	0·127	0·0594	2·13
C_2H_5ONa und C_2H_5I	25	0·0120	0·00427	2·81
C_2H_5ONa und C_2H_5Br	25	0·005760	0·00233	2·41
C_2H_5ONa und C_6H_5CN	25	0·1172	0·0976	1·14
C_2H_5ONa und CH_3CN	25	0·344	0·228	1·51
$C_6H_6N_2OSNa$ und C_2H_5I (*Nirdlinger* und *Rogers*)	25	0·43	0·17	2·5
$C_6H_6N_2OSNa$ und C_2H_5I (*Chandler*)	25	0·46	0·16	2·9

Schluss.

1. Diese Untersuchung der Ionisation und Reaktionsgeschwindigkeit von Lösungen von Natrium-1-Phenyl-3-Thiourazol und Äthyljodid in absolutem Äthylalkohol bestätigt die früheren Studien von Nirdlinger und Rogers über das gleiche Thema. Wir finden, dass sowohl Urazolionen wie nicht ionisiertes Urazolsalz mit dem Äthyljodid mit den Geschwindigkeiten $K_i = 0{\cdot}46$ und $K_m = 0{\cdot}16$ reagieren, während Nirdlinger und Rogers die Werte $K_i = 0{\cdot}43$ und $K_m = 0{\cdot}17$ erhielten. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit allen unseren Untersuchungen in dieser Richtung.

2. Die Salzkatalyse durch zugesetztes Jodnatrium ergab sich als „normal", indem die Geschwindigkeitsänderung der Reaktion sehr nahe mit derjenigen übereinstimmte, die nach unserem experimentellen Befunde berechnet ist, dass das Jodnatrium die Ionisation des Natriumurazols gemäss Arrhenius' Theorie der isohydrischen Lösungen ändert.

University of Wisconsin. Madison, Wisconsin, Department of Chemistry of Forest Products.

Über Potentialveränderungen bei Belichtung von Oxydationsmitteln.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Torsten Swensson.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 16.)

Die Tatsache, die ich hiermit mitteilen will, wird durch folgenden Versuch ersichtlich. In einem Quarzgefäss wurde eine Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure während 2·5 Stunden belichtet. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberbogenlampe von Heraeus verwendet. Nachdem die Belichtung abgebrochen war, wurde eine Platinaelektrode in die Lösung eingesetzt und die E. K. des Elements:

„*Pt* in vorher belichteter Lösung—Kalomelelektrode"

gemessen. Folgende Tabelle 1 und die Kurve der Fig. 1 zeigen die Resultate des Versuches, während dessen eine Belichtung nicht stattfand:

Tabelle 1.

Minuten:	0	1	2	10	15	20	25	30	35	40
Volt:	1·1218	1·1675	1·1870	1·1882	1·1883	1·1894	1·1906	1·1913	1·1908	1·1901

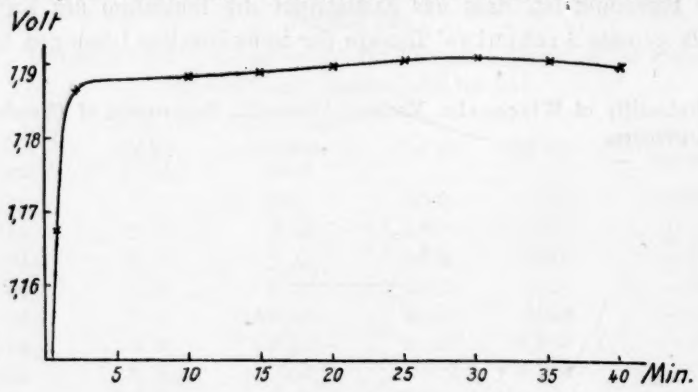


Fig. 1.

Die E. K. für das Element „*Pt* in vorher unbelichteter Lösung—Kalomelelektrode" betrug 0·9232 Volt. Man sieht aus der Tabelle, dass die E. K. schon bei der ersten Messung den Wert 0·9232 Volt überschritten hat, und sie steigt dann auf 1·1913 Volt, wonach sie wieder langsam fällt. Die Lösung hat also eine Veränderung während der Belichtung erlitten, und die Erhöhung der E. K. geht ohne Bestrahlung der Elektrode, also durch ausschliessliche Belichtung der Lösung, vor sich.

Bei den Messungen wurde die Kompensationsmethode verwendet. Ein Kapillärelektrometer wurde als Nullinstrument benutzt, und zur Prüfung des Vergleichsakkumulators diente ein Kadmiumnormalelement mit der E. K. $1{\cdot}0186 + 0{\cdot}00004\,(20^0 - t^0)$ Volt. Die E. K. konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}0001$ Volt bestimmt werden. Es wurde eine Platinaelektrode von der Grösse 1×1 cm verwendet.

Zur Aufklärung des Phänomens wurden mehrere Versuche angestellt. Während der Belichtung wurde das Quarzprobierröhrchen, das anfangs als Gefäss diente, mit Wasser abgekühlt, so dass die Temperatur der Lösung bei 18° innerhalb eines Intervalls von 1° gehalten wurde. Eine Kalomelelektrode mit 1-norm. *KCl*-Lösung, deren Spannung $0{\cdot}560 + 0{\cdot}0006\,(t^0 - 18^0)$ Volt war, wurde der Platinelektrode entgegen geschaltet. Das Flüssigkeitspotential zwischen der *KCl*-Lösung und der $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$-Lösung wurde anfangs nicht in Betracht gezogen, weil es vor und nach der Belichtung das gleiche war. Die Konzentrationen der Lösungen waren anfangs unbekannt, weshalb die E. K. in den verschiedenen Versuchen, bei denen nicht dieselbe Lösung verwendet wurde, oft ungleich sind.

Die Tabelle 2 zeigt die Resultate, welche erhalten wurden, wenn die Platinelektrode während des Versuches belichtet war. Die E. K. wurde jede fünfte Minute gemessen.

Die Kurve II der Fig. 2 zeigt die Ergebnisse in graphischer Darstellung. Wenn die Elektrode unbelichtet ist, steigt das Potential langsam und nähert sich asymptotisch einem bestimmten Grenzwert, der also die E. K. im Dunkeln ist. Sie ist im vorliegenden Falle 0·9232 Volt. Wenn die Belichtung eingetreten ist, steigt die E. K. anfangs nicht so schnell, aber nach der ersten Ablesung beginnt eine rasche Erhöhung. Nach 25 Minuten wird die Erhöhung langsamer, und die E. K. steigt in 105 Minuten auf 1·1672 Volt, was also eine Vermehrung von 0·2440 Volt bedeutet. Dieser Versuch wurde nicht fortgesetzt, bis die maximale E. K. erreicht war. Diese betrug einem anderen Versuche gemäss 1·1919 Volt. Wird die Belichtung abgebrochen, so sinkt die

Tabelle 2.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·8599	unbelichtet	65	0·9250	belichtet
5	0·8854	„	70	0·9545	„
10	0·8939	„	75	0·9896	„
15	0·9014	„	80	1·0804	„
20	0·9052	„	85	1·1440	„
25	0·9086	„	90	1·1552	„
30	0·9121	„	95	1·1612	„
35	0·9143	„	100	1·1650	„
40	0·9168	„	105	1·1672	„
45	0·9191	„	110	1·1661	unbelichtet
50	0·9209	„	150	1·1626	„
55	0·9232	„	235	1·1613	„
60	0·9232	„			

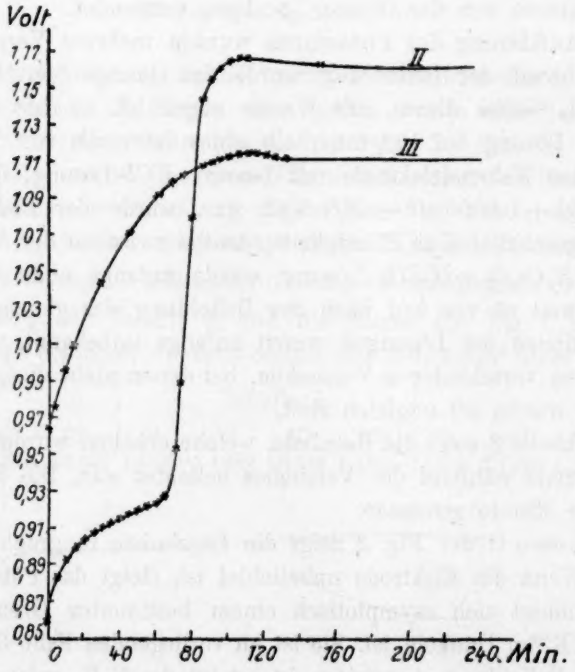


Fig. 2.

E. K. langsam. Nach 130 Minuten ist die E. K. nur mit 0·0059 Volt gesunken. Bei einem anderen Versuch sank die E. K. in einer Woche von 1·1301 zu 0·9639 Volt, d. h. mit 0·1662 Volt. Die maximale Differenz zwischen Licht- und Dunkel-E. K. war bei diesem Versuche 0·2305 Volt.

Die Elektrode wurde dann herausgenommen und in verdünnter Schwefelsäure gekocht, wonach sie gespült, geglüht und in die vorher belichtete Lösung eingesetzt wurde. Der Versuch wurde zwei Stunden nach dem vorigen ausgeführt. Die Änderungen der E. K. sieht man aus folgender Tabelle. Der Versuch wurde im Dunkeln ausgeführt.

Tabelle 3.

Minuten	Volt	Minuten	Volt
0	0·9633	85	1·1078
5	0·9757	90	1·1099
10	0·9964	95	1·1117
15	1·0076	100	1·1122
30	1·0447	105	1·1129
45	1·0712	110	1·1138
60	1·0928	115	1·1148
65	1·0958	120	1·1126
70	1·0968	125	1·1124
75	1·1022	130	1·1120
80	1·1055	910	1·0633

Die Kurve III der Fig. 2 zeigt den Verlauf graphisch. Schon bei der ersten Messung hat die E. K. den Wert 0·9232 Volt überschritten und steigt dann zu 1·1148 Volt nach 115 Minuten. Hier ist ein Maximum, wonach die Kurve wieder langsam fällt. Innerhalb 795 Minuten sinkt die E. K. nur mit 0·0515 Volt. Auch von diesem Versuche ist es deutlich, dass die $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Lösung eine Veränderung erlitten hat. Dass ein Maximum in der Kurve eintritt, beruht natürlich darauf, dass die Lösung langsam zu ihrem alten Zustand wieder zurückgeht, und dass dabei die E. K. sinkt.

Bei den Versuchen mit einer vorher ohne Elektrode belichteten Lösung konnte die Geschwindigkeit der Potentialveränderung nicht gemessen werden, weshalb folgender Versuch angestellt wurde, um dies zu bewirken. Die Elektrode wurde auf solche Weise konstruiert, dass sie mit Hilfe eines elektrischen Motors in Rotation versetzt werden konnte. Hierbei kam eine kräftige Umrührung zustande. Ein Stück eines Gummischlauches wurde über das Quarzrohr gesetzt, so dass die Lösung hinter dem Schlauche bei der Belichtung unbelichtet blieb. Die Elektrode wurde herabgeschoben, so dass sie hinter den Schlauch kam, und somit trafen sie die Strahlen während der Belichtung nicht. Mit dieser Anordnung wurde eine Reihe von Beobachtungen gemacht. Die Tabelle 4 und die Kurve IV der Fig. 3 zeigen das Resultat. Während des nächsten Versuches war die Elektrode in die Höhe geschoben

Tabelle 4.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·8357	unbelichtet	40	1·0295	belichtet
5	0·8363	belichtet	45	1·0768	„
10	0·8224	„	50	1·0919	„
15	0·8273	„	55	1·0977	„
20	0·8284	„	60	1·1042	„
25	0·8342	„	65	1·1064	„
30	0·8525	„	70	1·1066	„
35	0·9564	„	75	1·1066	„

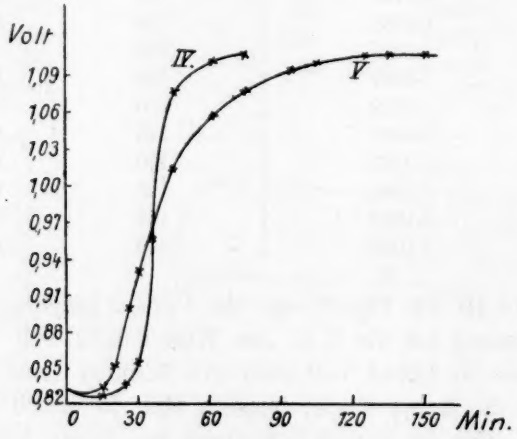


Fig. 3.

worden, so dass sie sich oberhalb des Gummischlauches befand und bei der Belichtung direkt von den Strahlen getroffen wurde. Die Tabelle 5 und die Kurve V der Fig. 3 zeigen die graphische Darstellung.

Tabelle 5.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·8355	unbelichtet	55	1·0505	belichtet
5	0·8360	belichtet	60	1·0613	„
10	0·8295	„	75	1·0800	„
15	0·8364	„	85	1·0900	„
20	0·8549	„	95	1·0958	„
25	0·8997	„	105	1·0993	„
30	0·9323	„	115	1·1028	„
35	0·9595	„	125	1·1049	„
40	0·9891	„	135	1·1064	„
45	1·0151	„	145	1·1066	„
50	1·0377	„	150	1·1066	„

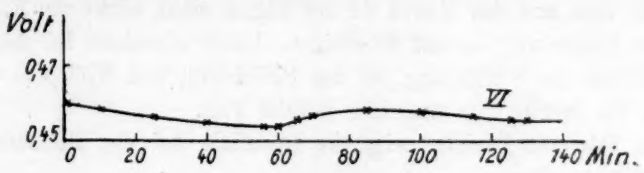


Fig. 4.

Wenn die Elektrode unbelichtet war, stieg die Kurve also ein wenig schneller, als wenn sie sich in den Strahlen befand. Dies kann dadurch erklärt werden, dass beim Herabschieben der Elektrode ein Teil der Lösung verdrängt wurde, und da die belichtete Fläche in beiden Fällen gleich gross war, da durch Wegnahme eines Teils der Lösung auf gleiche Höhe eingestellt wurde, so wurde das Volumen kleiner. Die Anfangs- und Schlusspotentiale waren aber in beiden Fällen die gleichen. Merkwürdig ist die Senkung der E. K. im Beginn der Belichtung, eine Tatsache, die ich später näher untersuchen will.

Da der Effekt also nicht von der Bestrahlung der Elektrode bewirkt war, durfte man die Elektrode bei allen Versuchen in der Lösung belassen, und die E. K. wurde für jede fünfte Minute gemessen.

Da die Lampe reichliche Mengen Ozon entwickelt, könnte man vermuten, dass die Lösung dieses absorbiert, wenn sie nicht absolut von der Luft abgesperrt ist, und dass dadurch die E. K. verändert werden. Um diese Sache zu untersuchen, wurde die Lösung im Quarzprobierröhrchen, das bei dieser Gelegenheit besonders sorgfältig mit einem Gummipfropfen und Paraffin verschlossen war, belichtet. Wenn die Belichtung dann abgebrochen war, wurde die E. K. im Dunkeln gemessen, wobei sich ergab, dass die Veränderung ebenso wie sonst eingetreten war. Das Ozon kann also nicht die Ursache der Potentialzunahme sein.

Weiter wurden mehrere Versuche ausgeführt, um zu finden, welche Molekülarten in der Lösung lichtempfindlich sind.

Zuerst machte ich einen Versuch mit einer Lösung von Kaliumbichromat. Die Resultate wurden folgende:

Tabelle 6.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·4587	unbelichtet	70	0·4562	unbelichtet
10	0·4572	belichtet	85	0·4569	„
25	0·4556	„	100	0·4574	„
40	0·4546	„	115	0·4573	belichtet
55	0·4536	„	125	0·4555	„
60	0·4535	„	130	0·4554	„
65	0·4557	unbelichtet			

Wie man aus der Kurve VI der Fig. 4 sieht, sinkt die E. K. während der Belichtung anstatt zu steigen. Diese Abnahme ist doch nicht so gross wie die Steigerung bei der Belichtung von $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$-Lösung. Sie betrug nur ungefähr 0·0052 Volt.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate bei der Belichtung von Schwefelsäure allein:

Tabelle 7.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·6931	unbelichtet	50	0·6071	belichtet
5	0·7018	„	55	0·6034	„
10	0·7086	„	60	0·6024	„
15	0·7135	„	65	0·6024	„
20	0·7187	„	70	0·6124	unbelichtet
25	0·7229	„	75	0·6224	„
30	0·7229	„	85	0·6277	„
35	0·6890	belichtet	95	0·6389	„
40	0·6368	„	100	0·6472	„
45	0·6149	„	105	0·6508	„

Auch hier sinkt die E. K., wie aus der Kurve VII der Fig. 5 ersichtlich ist, aber die Abnahme ist grösser als im vorigen Falle. Sie betrug 0·1205 Volt.

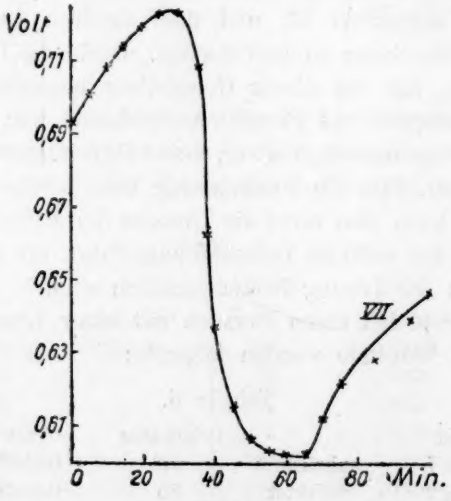


Fig. 5.

Es wurden weiter Versuche mit einer Lösung von CrO_3 in Wasser gemacht. Folgende Tabelle und die Kurve VIII der Fig. 6 zeigen die Veränderung der E. K.

Tabelle 8.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·9349	unbelichtet	85	0·9827	belichtet
5	0·9382	„	90	0·9845	„
10	0·9410	„	95	0·9871	„
15	0·9432	„	100	0·9911	„
20	0·9448	„	105	0·9948	„
25	0·9462	„	110	0·9959	„
30	0·9490	„	115	0·9990	„
35	0·9514	„	120	1·0015	„
40	0·9514	„	125	1·0036	„
50	0·9581	belichtet	130	1·0050	„
55	0·9611	„	150	1·0166	„
60	0·9648	„	180	1·0221	„
65	0·9689	„	190	1·0092	unbelichtet
70	0·9719	„	195	0·9983	„
75	0·9760	„	200	0·9913	„
80	0·9797	„	205	0·9889	„

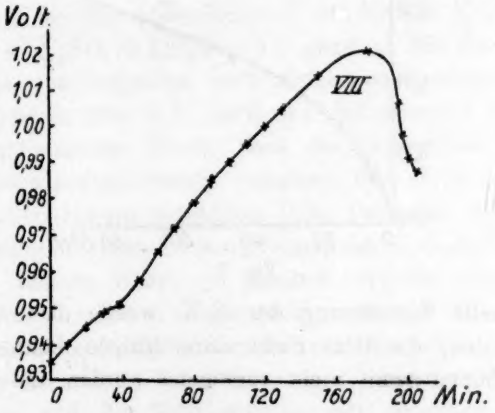


Fig. 6.

Die E. K. steigt also während des Versuches, und die Vermehrung betrug in 2 Stunden 0·0707 Volt.

Folgende Resultate zeigen also die Verschiedenheit der Effekte bei Belichtung der einzelnen Lösungen:

I. Für die $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Lösung wurde eine Vermehrung von 0·2380 Volt während 30 Minuten erhalten.

II. Für die $K_2Cr_2O_7$-Lösung wurde eine Verminderung erhalten. Sie betrug nach 30 Minuten 0·0035 Volt.

III. Wenn H_2SO_4 belichtet wurde, sank die E. K. während 30 Minuten 0·1205 Volt.

IV. Für die Chromsäurelösung wurde eine Vermehrung von 0·0205 Volt nach 30 Minuten beobachtet.

Eine Belichtung mit der $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Lösung wurde auch im Glasgefäss unternommen, wobei keine deutliche Änderung in der E. K. erschien. Folgende Tabelle und die Kurve IX der Fig. 7 zeigen die Resultate:

Tabelle 9.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·9206	unbelichtet	45	0·9424	belichtet
5	0·9270	„	50	0·9443	„
10	0·9302	„	55	0·9462	„
15	0·9338	„	60	0·9469	„
20	0·9366	„	65	0·9475	„
25	0·9379	„	70	0·9483	„
30	0·9405	„	165	0·9672	„
35	0·9418	„			

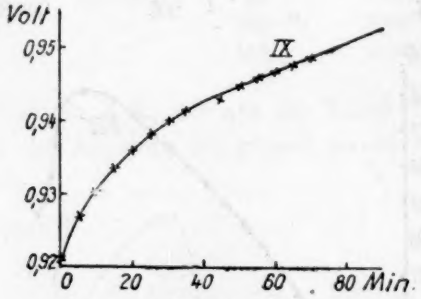


Fig. 7.

Die schnelle Vermehrung der E. K. wurde also von den ultravioletten Strahlen, die Glas nicht durchdringen können, verursacht. Glasgefässe können somit nicht verwendet werden, um das Verhältnis zu studieren.

Ferner machte ich auch Versuche, teils mit einer unplatinierten Elektrode und teils mit derselben Elektrode platiniert. Die Elektroden wurden hierbei weit möglichst an derselben Stelle in der Lösung angebracht. Dabei zeigte es sich, dass dieselben E. K. zu Anfang und am Ende der Belichtungen erhalten wurden, aber dass sich die unplatinierte Elektrode schneller auf das vorhandene Potential einstellt. Um so genaue Kurven wie möglich zu bekommen, verwendete ich darum in den folgenden Versuchen nur unplatinierte Elektroden.

Während der Versuche wurde beobachtet, dass die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Licht-E. K. einstellt, ziemlich verschieden werden konnten je nach dem Platz der Elektrode. Die E. K. zu An-

fang und am Ende der Belichtung waren doch immer dieselben. Es ist deutlich, dass der Platz der Elektrode eine Rolle spielen muss, denn wenn nur die vordere Schicht verändert wird, so braucht es ja einige Zeit, bis die durch Belichtung veränderte Lösung zur Elektrode diffundiert ist, und diese Zeit kann ja verschieden sein, je nach dem Platz der Elektrode. Auch wenn die Lichtwirkung sich weiter in die Lösung erstreckte, so wird ja durch Absorption des Lichtes seine Intensität geschwächt, so dass die Veränderung im Inneren der Lösung nicht so kräftig wird. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, wurden Versuche mit der rotierenden Elektrode gemacht, wobei aber oft Unregelmässigkeiten erschienen, die vermutlich von der Entstehung von Reibungselektrizität abhängen. Darum wurde statt dessen eine Quarzküvette verwendet, deren geringe Dicke grössere Homogenität der Lösung bei der Belichtung bewirkte. Versuche wurden erst mit einer Platinelektrode und der Kalomelelektrode angestellt. Die Lösung enthielt $^1/_6$ Mol $K_2Cr_2O_7$ und $^4/_6$ Mol H_2SO_4 per Liter, d. h. sie war 1-norm. in Hinsicht auf die Oxydationsfähigkeit, der Formel $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 3O$ gemäss. Mit dieser Lösung und mit Lösungen von doppelten und dreifachen Verdünnungen wurden Versuche angestellt. Die E. K. nach den Belichtungen zeigten dabei so nahe übereinstimmende Werte, dass die Differenzen wahrscheinlich durch die Flüssigkeitspotentiale zwischen der KCl-Lösung und der $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Lösung entstehen. Diese Potentiale sollen ja ungleich werden, den verschiedenen Konzentrationen der $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Lösung zufolge. Um bessere Werte zu erhalten, wurden zwei gleich grosse Elektroden von demselben Platinstück verfertigt. Die eine wurde in die Quarzküvette und die andere in ein Glasgefäss, das mit einem Rohr mit der Küvette in Verbindung stand, niedergesetzt. Die Küvette, das Glasgefäss und das Rohr wurden mit derselben Lösung gefüllt. Hierbei konnte also kein Flüssigkeitspotential entstehen. Vor der Benutzung wurden die Platinelektroden in der Lösung gekocht, mit welcher der Versuch ausgeführt werden würde. Wenn bei Messung eine Potentialdifferenz zwischen ihnen entstände, wurden sie eine Weile miteinander in Berührung gebracht, danach getrennt, und die E. K. zwischen ihnen gemessen. Dies wurde fortgesetzt, bis die E. K. konstant war. Die letzte betrug im allgemeinen einige Tausendstel eines Volts, aber sie konnte auch Null werden. Diese Werte wurden den nachher gemessenen hinzugefügt oder abgezogen je nach der Stromrichtung. Folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle 10.

1-norm. Lösung.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·0000	unbelichtet	40	0·2196	belichtet
5	0·0376	belichtet	45	0·2232	„
10	0·0702	„	50	0·2253	„
15	0·1243	„	55	0·2263	„
20	0·1815	„	60	0·2268	„
25	0·2033	„	65	0·2270	„
30	0·2136	„	70	0·2270	„
35	0·2159	„			

Tabelle 11.

$^1/_2$-norm. Lösung.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·0000	unbelichtet	40	0·2193	belichtet
5	0·0370	belichtet	45	0·2235	„
10	0·0707	„	50	0·2271	„
15	0·1194	„	55	0·2275	„
20	0·1657	„	60	0·2275	„
25	0·1929	„	65	0·2275	„
30	0·2076	„	70	0·2275	„
35	0·2184	„			

Tabelle 12.

$^1/_2$-norm. Lösung.

Minuten	Volt		Minuten	Volt	
0	0·0000	unbelichtet	40	0·2241	belichtet
5	0·0388	belichtet	45	0·2265	„
10	0·0769	„	50	0·2283	„
15	0·1340	„	55	0·2295	„
20	0·1814	„	60	0·2295	„
25	0·2027	„	65	0·2295	„
30	0·2144	„	70	0·2295	„
35	0·2203	„			

Die Kurven X, XI und XII der Fig. 8 zeigen den Verlauf. Die Übereinstimmung der Kurven ist sehr gut, wodurch es deutlich wird, dass die Vermehrung der E. K. von der Verdünnung unabhängig ist. Der durchschnittliche Wert zeigt eine Vermehrung von 0·2280 Volt.

Eingehende Untersuchungen über Photoketten sind von vielen Verfassern unternommen worden, wie Farbstoffzellen von Goldmann, Ferro-Ferrikaliumoxalatphotoketten von Schiller und Urano-Uranyl-

photoketten von Baur[1]) und seinen Schülern Titlestad[2]) und Schiller[3]). Weiter zu nennen sind die Untersuchungen mit lichtempfindlichen Halogensilberelektroden. Kürzlich erschien eine Untersuchung von Trümpler[4]) betreffs Urano-Uranylphotoketten. Er fand, dass die Potentialveränderungen sich vollziehen, ohne dass die Elektrode belichtet wurde. Die $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Kette ist in diesem Falle mit der Urano-Uranylphotokette analog. Trümpler sagt: „Eine Theorie des Becquereleffekts an Urano-Uranylsulfat hat zu berücksichtigen, dass dieser Effekt nicht die einzige Erscheinung ist, der eine durch Licht bewirkte Veränderung dieser Salze zugrunde liegt. Die Uranylsalze sind schon lange

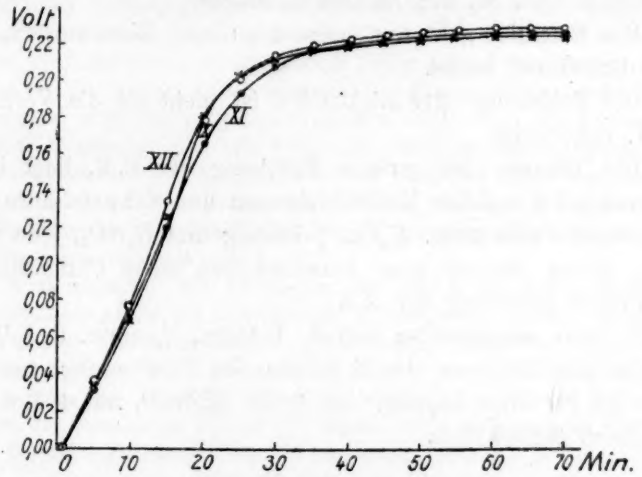


Fig. 8.

bekannte und häufig angewendete Photokatalysatoren; dabei ist zu bemerken, dass es in den meisten Fällen sicher ist, dass sie nicht im eigentlichen Sinne katalytisch wirken, da sie bei den betreffenden Lichtreaktionen zu Uranosalzen reduziert werden. Weitere Rücksicht ist zu nehmen auf die Fluoreszenz der Uranylsalze im gelösten und festen Zustande. Ein Zusammenhang dieser drei durch Licht hervorgerufenen Phänomene ist sicher vorhanden.“ Im vorliegenden Versuch findet keine Fluoreszenz statt. Dieser Faktor fällt also bei Erklärung des Phänomens weg. Gegenwärtig soll von mir keine Theorie aufgestellt werden, bis die Untersuchung zu Ende ist. Aus dem, was vorher gesagt ist, sieht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 683 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 257 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 641 (1912).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 385 (1915).

man auch, dass die ultravioletten Strahlen die hauptsächliche Ursache des Phänomens sind. Dies ist aber mit den vorher genannten Photoketten nicht der Fall.

Zusammenfassung.

Folgende hauptsächliche Resultate sind bei den bisherigen Versuchen erhalten worden:

1. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht von einer Platinelektrode in $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Lösung geschieht eine Veränderung des elektrischen Potentials, und diese Veränderung geht schnell vor sich. Das Potential wird bei der Belichtung erhöht.

2. Das Potential geht nur langsam zu dem Wert zurück, den es vor der Belichtung besass.

3. Die Belichtung der Elektroden ist nicht für die Veränderung der E. K. notwendig.

4. Die Ursache der grossen Erhöhung der E. K. liegt in einer Veränderung, bei welcher Kaliumbichromat und Schwefelsäure gleichzeitig anwesend sein muss. $K_2Cr_2O_7$-Lösung und H_2SO_4, jede für sich belichtet, geben nämlich eine Abnahme und reine Chromsäure gibt eine schwache Erhöhung der E. K.

5. In dem untersuchten Gebiet, 1-norm., $^1/_2$-norm. und $^1/_3$-norm. Lösung, ist die Erhöhung der E. K. von der Verdünnung unabhängig und sie ist für eine Lösung, die 1 Mol $K_2Cr_2O_7$ auf 4 Mol H_2SO_4 enthält gleich 0·2280 Volt.

Es ist meine Absicht, bei der schliesslichen Veröffentlichung mehrere Untersuchungen betreffs der Verhältnisse anderer Oxydations- und auch Reduktionspotentiale im ultravioletten Licht vorzulegen.

Bücherschau.

Die Chemie der hydraulischen Bindemittel. Wesen und Herstellung der hydraulischen Bindemittel von H. Kühl und W. Knothe. Mit 51 Abbildungen. Leipzig, Verlag von S. Hirzel, 1915. XVI + 347 Seiten. Preis M. 12.—, geb. M. 14.—.

Dem Berichterstatter ist es ein Vergnügen, das vorliegende Werk anzuzeigen, welches wiederum ein hocherfreuliches Zeugnis von der intimen Zusammenarbeit zwischen Wissenschaft und Technik in Deutschland liefert. Die Zementindustrie ist bekanntlich ein gewaltiger wirtschaftlicher Faktor, sie hat aber wie manche andere praktisch bedeutungsvolle Technik erst in jüngster Zeit begonnen, die wissenschaftliche Befruchtung zu erfahren, die ihrer wirtschaftlichen Bedeutung gemäss ist. Die Ursache wie in den anderen Fällen ist die, dass die erforderlichen Denkmittel erst ähnlich wie beispielsweise in der Eisenindustrie durch die neuere Entwicklung der allgemeinen Chemie geschaffen worden sind, welche zum Gegenstande ihrer Forschung nicht wie früher die Stoffe als fertige Objekte, sondern ihr Werden genommen hat. Mit Rücksicht auf diese neu aufgetretenen Möglichkeiten ist denn auch der Schwerpunkt des Werkes nicht in die Beschreibung der technischen Methoden der Praxis, sondern in die wissenschaftliche Begründung der grundlegenden Vorgänge gelegt worden.

Das Werk zerfällt in fünf Abschnitte. Der erste bringt Definition, Systematik und Rohstoffe, der zweite die ungesinterten hydraulischen Bindemittel, der dritte die Wissenschaft der gesinterterten hydraulischen Bindemittel oder Portlandzemente, welches von einem vortrefflichen Kapitel über die physikalisch-chemischen Prinzipien der Mineralforschung eingeleitet wird. Dieses behandelt die Grundlagen der chemischen Kinetik und Statik, die Grundlagen der Kristalloptik und die Darstellungsmethoden der Untersuchungsergebnisse in Gestalt von Diagrammen. Dann wird das Dreistoffsystem Kalk-Kieselsäure-Tonerde ausführlich erörtert und daran die Frage nach der Konstitution des Portlandzementklinkers geschlossen. Der vierte Abschnitt behandelt die Technik der Portlandzemente wiederum unter steter Beleuchtung durch wissenschaftliche Gedanken und Methoden; heisst doch der letzte Abschnitt des 10. Kapitels: Thermochemie der Drehöfen, und der fünfte endlich die Bindemittel aus latent hydraulischen Stoffen, insbesondere die Zemente aus Hochofenschlacke, sowie die Puzzolanen und Puzzolanzemente.

Was nun die Ausführung dieses an sich vortrefflichen Planes anlangt, so hat der Berichterstatter an den Stellen, denen gegenüber er sich als Fachmann fühlen darf, feststellen können, dass es sich tatsächlich um ein Buch handelt, das auf der Höhe seiner Aufgabe steht, was natürlich nicht ausschliesst, dass vielleicht hier und da eine andere Art der Darstellung oder Zusammenfassung zweckmässiger erscheinen könnte. Wir haben es somit mit einem Führer in diesem wichtigen Gebiete zu tun, dem man überall zutrauen darf, dass er uns die zurzeit besten Wege führt, wobei sachgemäss überall auf solche Punkte hingewiesen wird, an denen die erforderlichen Strassen erst noch zu vermessen und zu erbauen sind. Es lässt sich daher mit Sicherheit erwarten, dass das vorliegende Werk nicht nur

alsbald in den täglichen Gebrauch aller mit der Zementindustrie in bezug stehenden Techniker gelangen, sondern auch dem Forscher Anregung geben wird, die allgemeinen Methoden der wissenschaftlichen Chemie auf dieses volkswirtschaftlich so bedeutungsvolle Gebiet an solchen Orten anzuwenden, die der rationellen Bearbeitung noch harren. *W. O.*

Ernst Mach als Philosoph, Physiker und Psycholog. Eine Monographie von H. Henning. Mit einem Bildnis. Leipzig 1915. Verlag von Johann Ambrosius Barth. XVIII + 185 Seiten. Preis M. 5.—, geb. M. 6.—.

Mit besonders bewegtem Gemüte wird man gegenwärtig dieses Buch zur Hand nehmen, wo in jedem Naturforscher noch das Gefühl des grossen Verlustes nachklingt, den nicht nur die Wissenschaft, sondern auch die gesamte Menschheit durch den Tod Ernst Machs erfahren hat. Unter allen Menschen, deren Namen der Öffentlichkeit in unserer Zeit bekannt geworden und deren Tätigkeit dem Fortschritt unserer Kultur von Belang gewesen ist, ruft keiner, wie der von Ernst Mach das Gefühl der Verehrung gegenüber einer restlos guten und edlen, in bestem Sinne sozial gesinnten Persönlichkeit hervor. Wer jemals mit ihm in unmittelbare Berührung getreten ist, musste diesen Eindruck auf das unwiderstehlichste erleben und die zahllosen Anderen, die ohne persönliche Berührung von seinen Schriften beeinflusst worden sind, verdanken den tiefen Eindruck, den sie dabei erfahren haben, neben der grossen Bedeutung des Gelesenen auch dem unwiderstehlichen Gefühl unbedingtester und reinster Sachlichkeit, mit welcher Ernst Mach seine Gedanken nur im Interesse der Aufgabe und ohne jede persönliche Rücksicht auf sich selbst oder andere vorgetragen hat.

So wird man sich dem vorliegenden Buche gegenüber alsbald fragen, ob es dieser bewundernswürdigen und eminent hochstehenden Persönlichkeit gerecht wird. Die Antwort kann bejahend lauten. Es handelt sich wirklich um ein Werk, welches in kräftiger Weise wirksam sein wird, die Gedanken unseres grossen Führers und Vorbildes noch weiter zu verbreiten, als sie sich schon durch eigene Kraft verbreitet haben. Dazu wird es ferner in hohem Masse nützlich sein, die überaus zahlreichen und mannigfaltigen Irrtümer zu beseitigen, welche die Originalität und Unabhängigkeit von Machs Denken bei solchen Kritikern hervorgerufen hat, denen wie so oft die Fähigkeit fehlte, in dem von ihnen studierten Autor das zu lesen, was er hat sagen wollen und ihm nicht das unterzulegen, was sie glaubten, dass er es eigentlich hätte sagen sollen.

Das Buch bringt nach einem Vorwort zunächst eine Bibliographie sämtlicher Arbeiten Machs, eine kurz gehaltene Biographie und behandelt dann Machs Lebenswerk in dem Gebiete der Philosophie, bezüglich der Reform der Physik, der Förderung der Psychologie und endlich der Methodenlehre. In einem sehr interessanten Schlusskapitel werden als Machs Vorläufer Pascal, Lichtenberg, Faraday, Maxwell, Johannes Müller, Goethe und Nietzsche angeführt, wobei eine Fülle anregender Gedanken und Betrachtungen den Wert des Dargebotenen über den unmittelbaren Zweck hinaus erhöhen.

So wird man das vorliegende Werk mit Interesse und Dank studieren und es angesichts der ungewöhnlich hochstehenden Persönlichkeit, die es behandelt, darum nicht als lückenhaft ansehen, wenn es unterlässt, auf etwaige der Kritik oder Ergänzung bedürftige Seiten seines Werkes hinzuweisen. *W. O.*

Einführung in die theoretische Physik in zwei Bänden von C. Schaefer. Erster Band: Mechanik materieller Punkte, Mechanik starrer Körper und Mechanik der Kontinua (Elastizität und Hydrodynamik) Mit 249 Figuren im Text. Leipzig, Verlag von Veit & Comp., 1914. XII + 925 Seiten. Preis M. 18.—, geb. M, 20.—.

Das vorliegende tüchtige Werk stellt eine mathematische Physik konservativen Charakters dar, welches im Sinne der Newtonschen Prinzipien aufgebaut ist und auf dieser Grundlage eine möglichst abgeklärte und pädagogisch wirksame Darstellung der analytischen Mechanik mit sachgemässer starker Hervorhebung der physikalischen Gedanken darin bringt. Der Vortrag ist überall klar, eindringlich und logisch durchdacht, so dass das Werk wohl seinen Zweck erfüllt, den künftigen Physiker mit den verschiedenen Gebieten der mathematischen Physik so weit vertraut zu machen, dass er mit Erfolg moderne Arbeiten studieren kann.

W. O.